

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES**

**“ELECTRODOS DE BISMUTO PARA DETECTAR METALES PESADOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIA E  
INGENIERIA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**Ing. JAIRO ALBERTO BARON JAIMEZ**

Tutor: Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A **DIOS** por permitir realizar mis metas*  
*A mi Madre **Ana Felisa Jaimes de Barón***  
*por la vida y sus enseñanzas*  
*A **Silvia A. Ordoñez** por su apoyo*  
*A mis sobrinos **Agustín Barón “Junior”** y*  
***Ana Sofía Barón “Totis”** por su alegría*

## ***AGRADECIMIENTOS***

- **Proyecto BisNano, CONACYT (125141)-EU(263878)**
- **Técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales: Omar Novelo por imágenes de SEM, Adriana Tejeda por mediciones de difracción de Rayos-X y Hermilo Zarco por apoyo técnico en el laboratorio.**
- **La Dra. Phaedra Silva Bértudez, Postdoctorante en el IIM quien me apoyo a lo largo de todo el trabajo.**
- **Posgrado en Ciencias en Ingeniería de Materiales que me apoyó económicamente para asistir a dos congresos internacionales para la difusión del proyecto.**
- **Al Dr. Victor Manuel Ugalde Saldivar, profesor de la Facultad de Química por su apoyo en la parte electroquímica.**

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
OBJETIVO GENERAL	5
Objetivos Particulares	5
CAPITULO 1. FUNDAMENTO TEORICO	6
1.1 Técnicas Electroquímicas	6
1.1.1 Fundamentos electroquímicos	7
1.1.2 Voltamperometría	12
1.1.3 Técnicas voltamperometricas	14
1.1.3.1 Polarografía	14
1.1.3.2 Voltamperometría cíclica o de barrido triangular	15
1.1.3.3. Voltamperometría de barrido lineal	17
1.1.3.4 Voltamperometría de pulsos –Generalidades	19
1.1.3.4.1 Voltamperometría de pulso normal y en reversa	20
1.1.3.4.2 Voltamperometría de pulso diferencial	21
1.1.3.4.2 Voltamperometría de onda cuadrada	24
1.1.3.5 Técnicas de pre-concentración voltamperometricas	27
1.1.3.5.1 Voltamperometría de redisolución anódica	30
1.2 Técnicas de Depósitos	31
1.2.1 Bombardeo o pulverización catódica “Sputtering”	31
1.2.1.1. Bombardeo o pulverización catódica D.C. “Sputtering D.C.”	33
1.2.1.2. Magnetron sputtering	34
1.3 Técnicas de Caracterización	35
1.3.1 Difracción de rayos X	35
1.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido “SEM”	36

	Pág.
1.3.3. Espectroscopía RAMAN	37
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	38
2.1 Generalidades	38
2.2 Electrodo de Bismuto por Sputtering	39
2.3 Datos Obtenidos en Otras Investigaciones	40
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
3.1 Equipos	47
3.2 Materiales	47
3.3. Fabricación de los Electrodo de Bismuto	47
3.4. Caracterización Física de los Electrodo de Bismuto	48
3.5. Pruebas Electroquímicas	52
3.5.1 Ventanas de potencial	52
3.5.2 Voltamperometría de redisolución de onda cuadrada	56
3.5.1 Ajustes y Pruebas Preliminares	56
3.5.2.2 Tiempo de pre-concentración	60
3.5.2.3 Pruebas Finales SWASV	62
3.5.2.4. Pruebas de Reprodubilidad	64
ANALISIS DE RESULTADOS	69
RESUMEN	73
CONCLUSIONES	75
BIBLIOGRAFIA	76
ANEXOS	80

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Árbol familiar de los principales métodos electro-analíticos	7
Figura 2. Componentes de una celda electroquímica	8
Figura 3. Pasos de una reacción electroquímica	10
Figura 4. Tipos de voltamperometrías de acuerdo a la señal de excitación	13
Figura 5. Voltamperometría cíclica, curva de excitación (a) y curva de respuesta (b)	15
Figura 6. Comportamiento del voltamperograma en CV al aumentar la velocidad de barrido y el coeficiente de transferencia de masa	17
Figura 7. Voltamperometría de barrido lineal	18
Figura 8. Voltamperometría de barrido lineal, a) Curva de excitación para diferentes velocidades de barrido b) Comportamiento del voltamperograma al aumentar la velocidad de barrido	19
Figura 9. Técnicas voltamperométricas de pulsos	20
Figura 10. RPV (a) Forma de la onda de potencial, (b) Respuesta de la corriente	21
Figura 11. DPV (a) Forma de la onda de Potencial, (b) Respuesta de la corriente	23
Figura 12. Señal de excitación para la voltamperometría de onda cuadrada	25
Figura 13. Variación de las corrientes $i_f$ e $i_c$ durante la aplicación de un pulso cuadrado de potencial	26
Figura 14. Influencia de $n$ y $\Delta E_p$ en la altura y amplitud de los picos de corriente	27
Figura 15. (a) Señal de excitación para un experimento típico de ASV (b) Análisis de una re-disolución anódica llevada a cabo con un LSV, en una solución 0.1 M NaClO <sub>4</sub> conteniendo 0.2 mM Cu(II), 0.25 mM Pb (II) y 0.25 mM Cd (II).	29



	Pág.
Figura 16. Voltamperometría de redisolución anódica para determinación de Pb (II) en HMDE con DPV (a) Señal de excitación (b) Curva de respuesta	30
Figura 17. Proceso de sputtering diodo	33
Figura 18. Magnetron sputtering	35
Figura 19. Difracción de rayos X	36
Figura 20. Estructura de un microscopio electrónico de barrido	37
Figura 21. DPSAV con electrodo de bismuto modificado para Bi (III) 1.5 ppm, Cd(II) y Pb (II) 10 ppb, Zn(II) 2.5 a 105 ppb	41
Figura 22. DPASV con electrodo de bismuto para detectar Pb (II)	41
Figura 23. DPASV con electrodo de bismuto para detectar Zn (II)	45
Figura 24. Magnetron sputtering D.C.	48
Figura 25. Difractogramas de rayos, películas de bismuto para diferentes corrientes de depósito, a) 0.20 A, b) 0.25 A y c) 0.30 A; a.1, b.1 y c.1 difractogramas presentados hasta 2k de intensidad	49
Figura 26. Resultados RAMAN –Depósito de bismuto	50
Figura 27. SEM –Depósito de bismuto por magnetron sputtering D.C	51
Figura 28. a) Velocidad de depósito de bismuto en magnetron sputtering D.C. b) Resultado perfilometría para un capa de bismuto depositado a 0.2 A y 300 s	51
Figura 29. Dimensiones electrodo de bismuto para pruebas de barrido de potencial lineal	52
Figura 30. Celda electroquímica	53
Figura 31. Pruebas potencio-dinámicas en soluciones buffer de diferentes pH con electrodos de bismuto preparados a $i_{\text{depósito}}$ : 0.2 A, pH con tiempos variables	54
Figura 32. Pruebas potencio-dinámicas en soluciones buffer de diferente pH con electrodos de bismuto preparados a diferentes $i_{\text{depósito}}$ , pero con espesores 3700 -3920 nm	55
Figura 33. Pruebas potencio-dinámicas en medio de acetatos pH 4.6, para electrodos de bismuto preparados a $i_{\text{depósito}}$ de 0.2 A y tiempos de depósitos variables	56

	Pág.
Figura 34. Voltamperograma de SWASV para soluciones de 50 ppb de Cd (II) en medio buffer de acetato pH 4.6, con los parámetros indicados en la Tabla 8	58
Figura 35. Voltamperograma de SWASV para soluciones de 50 ppb de Cd (II) y 150 ppb de Pb (II) en medio buffer de acetato pH 4.6, con los parámetros indicados en la Tabla 8	58
Figura 36. Dimensiones y acondicionamiento electrodo de bismuto para SWASV	59
Figura 37. a) Voltamperograma SWASV para blanco y solución con 200 ppb de Cd y Pb (II), b) Ajuste con campanas de Gauss al área bajo la curva en voltamperogramas de SWASV para solución con 350 ppb de Cd (II)	60
Figura 38. Voltamperogramas SWASV para 150 ppb de Pb (II), $t$ variable	61
Figura 39. Voltamperogramas SWASV para 150 ppb de Cd (II), $t$ variable	62
Figura 40. Voltamperograma SWASV –Cd (II), concentración variable	63
Figura 41. Voltamperograma SWASV –Pb (II), concentración variable	63
Figura 42. Voltamperograma SWASV –Pb (II) y Cd (II), Concentración variable	64
Figura 43. Datos de reproducibilidad en SWASV –200 Cd (II)	64
Figura 44. Datos de reproducibilidad en SWASV –200 Pb (II)	65
Figura 45. Datos de reproducibilidad en SWASV –200 Pb (II) y Cd (II)	65
Figura 46. SEM a 25000 aumentos –Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C. - antes y después de 11 pruebas de SWASV	66
Figura 47. SEM a 50000 aumentos –Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C.- antes y después de 11 pruebas de SWASV	66
Figura 48. SEM a 100000 aumentos –Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C. - antes y después de 11 pruebas de SWASV	67
Figura 49. SEM a 25000 aumentos –Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C. - antes y después de 27 pruebas de SWASV	67
Figura 50. SEM a 50000 aumentos –Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C.– antes y después de 27 pruebas de SWASV	67

	Pág.
Figura 51. SEM a 100000 aumentos –Depósitos de bismuto por magnetrón sputerring D.C.- antes y después de 27 pruebas de SWASV	68
Figura 52. DPSV y curvas de calibración –Electrodo de bismuto micro/nano partícula –Cd y Pb	70

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo 1.</b> Hoja de análisis del blanco de Bismuto (Plasnamat)	80

## **TABLA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS UTILIZADOS**

ASV	Voltamperometría de redisolución anódica
BiFE	Electrodo de capa de bismuto
CV	Voltamperometría cíclica
DPV	Voltamperometría de pulso diferencial
SCE	Electrodo de calomel saturado
EGM	Electrodo de gotas de mercurio
HMDE	Electrodo de gota de mercurio
LSV	Voltamperometría de barrido lineal
MFE	Electrodo de capa de mercurio
NPV	Voltamperometría de Pulso Normal
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SWASV	Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada
SWV	Voltamperometría de onda cuadrada
XPS	Espectroscopía foto-electrónica de rayos X

## INTRODUCCION

Los metales pesados están reconocidos como contaminantes altamente tóxicos y peligrosos, solamente los pesticidas los superan en peligrosidad y toxicidad, la principal característica que distingue a los metales pesados del resto de los contaminantes y define su elevada peligrosidad, es que no son biodegradables <sup>(1)</sup>. Nos referimos como “metales pesados” a aquellos que tienen una densidad específica mayor a 5 g/cm<sup>3</sup>. El incremento en la industrialización ha venido acompañado por la extracción y distribución de minerales provenientes de depósitos naturales, muchos de ellos son sometidos a cambios químicos a través de procesos técnicos y finalmente quedan dispersos en efluentes, aguas residuales, vertederos y en forma de polvo en el agua, la tierra y el aire, llegando a formar parte de la cadena alimenticia. Las plantas y los animales toman pequeñas cantidades de compuestos contaminantes de metales pesados tales como el plomo, cadmio, mercurio y arsénico. Cabe anotar que existen algunos metales pesados que son necesarios, en muy bajas concentraciones, para la supervivencia de todas las formas de vida y por ello se llaman elementos de trazas esenciales tales como el cobre, níquel, cromo y el hierro. El límite entre lo esencial y el efecto tóxico es difícil de definir; metales como el plomo y cadmio en grandes cantidades, pueden ser altamente tóxicos y cuando se encuentran en concentraciones muy bajas causan anomalías metabólicas tales como intoxicación crónica, encefalopatías en el sistema nervioso central, anemias, alteraciones en las funciones renales y hepáticas <sup>(2)</sup>.

Entre los elementos metálicos considerados como altamente contaminantes se encuentran el plomo, el cadmio y el mercurio. La importancia de controlar los niveles de estos contaminantes en aguas naturales, aguas potables, sedimentos y residuos industriales se ha convertido en una política a nivel internacional, por lo que se ha generado un gran interés en el desarrollo de nuevas metodologías analíticas para su determinación <sup>(2,3)</sup>. Existen métodos con adecuada sensibilidad para la determinación de metales pesados tales como la

absorción atómica y la espectroscopia de emisión atómica. Ellas presentan desventajas en la complejidad de las operaciones, el costo de los aparatos, su mantenimiento, así como la necesidad de condiciones experimentales bien controladas <sup>(4,5)</sup>. Por otro lado, los sensores potenciométricos representan un área muy interesante y en expansión dentro de la química analítica, su gran desarrollo y aceptación se debe a su alta sensibilidad, así como a la posibilidad de realizar medidas directas o actuar como electrodos indicadores en valoraciones, sin que dichas medidas sean afectadas por el color o la turbidez de la muestra, o la disolución de análisis; además de que tales determinaciones requieren equipamientos relativamente baratos y portátiles, son dispositivos muy simples con características que han encontrado aplicaciones en múltiples campos <sup>(5,6,7)</sup>.

El objetivo de la investigación realizada dentro del proyecto BisNano (Functionalities of Bismuth-based Nanostructures), dentro del cual se encuentra enmarcada esta tesis, es desarrollar sensores electroquímicos para la determinación de metales pesados en agua mediante voltamperometría de redisolución anódica. Específicamente en la tesis, se dan los pasos iniciales hacia dicho objetivo, como son el desarrollo de los electrodos y determinar las condiciones experimentales de operación del arreglo electroquímico para detectar plomo y cadmio. La técnica de redisolución anódica, ASV por sus siglas en inglés (Anodic Stripping Voltammetry) parece ser una alternativa prometedora a las técnicas espectroscópicas de análisis, ya que los sensores preparados se acoplan fácilmente a unidades de campo; además, estos sensores tienen bajo costo, consumen poco volumen de reactivos y pueden reutilizarse durante varias medidas <sup>(7)</sup>. El motivo de seleccionar esta técnica electroquímica en especial, es su alta sensibilidad (alrededor de ppb) en la detección de elementos trazas en fluidos. La técnica se basa en tres etapas, la primera, a la cual se le atribuye su alta sensibilidad, (etapa de electrodeposición a potencial constante) es la pre-concentración del material que se desea analizar sobre la superficie del electrodo de trabajo <sup>(8,9)</sup>, una segunda etapa de reposo donde se consigue homogenizar la sustancia sobre el electrodo y por ultimo una etapa de redisolución del material pre-concentrado por la aplicación de un barrido inverso del potencial inicialmente aplicado <sup>(8)</sup>.

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la fabricación de electrodos en forma de películas delgadas que sean desechables y utilizando tecnología compatible con la

microelectrónica, ello teniendo en cuenta el creciente interés en el desarrollo de electrodos miniaturizados para su empleo en instrumentos electroquímicos, en parte por lo funcional, pero también debido a que el desarrollo de materiales nanoestructurados tiene un impacto directo y profundo en el desarrollo de la química analítica; además de que pueden ser la clave tanto para mejorar las técnicas analíticas existentes como para el desarrollo de otras nuevas <sup>(7)</sup>. Para ello, se planteó el depósito de películas delgadas de bismuto por medio de la técnica de bombardeo o pulverización catódica (sputtering) y su caracterización físico-química por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM por su sigla en inglés Scanning Electron Microscopy), difracción de rayos X, Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), una vez caracterizados los sensores, se emplearon para la determinación directa mediante valoración potenciométrica de Cd (II) y Pb (II) de forma independiente y conjunta en un electrolito debidamente seleccionado, realizando repeticiones de las pruebas para analizar y evaluar la reproducibilidad de los datos, así como la vida promedio del electrodo. La morfología de los electrodos se analizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) al final de las pruebas.

Los electrodos de mercurio han sido más ampliamente utilizados para este tipo de técnicas electroquímicas debido a su alta reproducibilidad y sensibilidad <sup>(9)</sup>. Sin embargo, la toxicidad del mercurio lo hace cada vez menos popular <sup>(9,10,11,12,13)</sup>. Muchos esfuerzos se han dedicado a la construcción de sensores electroquímicos que no contengan mercurio, una gran variedad de diferentes materiales han sido sugeridos y explorados para producir electrodos de trabajos para este fin, tales como metales nobles (Ej. Pt, Pd, Au, Ag) y otros metales (Ej. Ru, Cu, Co, Ni, Pb, Sb, Bi, Al) <sup>(5,14)</sup>. La elección del bismuto para este trabajo de investigación se debe a su baja toxicidad <sup>(9,10,11,17,18)</sup>, a su amplia ventana de potencial y a su capacidad para formar aleaciones con diferentes tipos de metales <sup>(9,11,15,16)</sup> Este comportamiento fisicoquímico permite su uso en la detección simultánea de varias especies electro-activas presentes en una misma muestra. Los picos de corriente que son obtenidos en los voltamperogramas utilizando electrodos de bismuto en las diferentes formas tienden a ser agudos y bien definidos, lo que permite la identificación y cuantificación de los metales presentes en el agua de manera muy confiable, rápida y económica, incluso podría realizarse en el mismo sitio de obtención de la muestra.



Existen diferentes reportes en la literatura de electrodos basados en bismuto que se han probado para la determinación de iones metálicos trazas y ocasionalmente para la detección de compuestos orgánicos utilizando técnicas de voltamperometría en sus diferentes formas. Algunos de los metales que se han reportado hasta ahora incluyen Cd, Pb, Zn, Tl, In, Cu Ni, Co, Fe, Al, Mo, V, Ti, U y Cr <sup>(11,19)</sup>. Además, se han detectado metales en cantidades trazas en una variedad de muestras biológicas (cabello, orina y sangre) <sup>(11,17)</sup> y muestras ambientales (aire, agua de la llave, agua de mar, agua de río, aguas de desagües y suelos) <sup>(5,15,17)</sup>, en productos alimenticios (té, col, apio, espinacas, vinos y salsa de tomate) <sup>(5,11,17,18)</sup> y Gasolina<sup>(5)</sup> .

## **OBJETIVO GENERAL**

El objetivo de la tesis es demostrar a nivel de laboratorio que las películas de bismuto depositadas por bombardeo catódico (magnetron sputtering) pueden funcionar como electrodos electroquímicos para la detección de plomo y cadmio en solución, utilizando voltamperometría de redisolución anódica.

### **Objetivos Particulares**

1. Determinar las condiciones adecuadas para el depósito de las películas de bismuto sobre vidrio como sustrato.
2. Realizar la caracterización físico-química de las películas de bismuto.
3. Diseñar el electrodo de trabajo.
4. Determinar las ventanas de potencial de los electrodos de bismuto en función de las condiciones de depósito y pH.
5. Determinar las condiciones adecuadas para aplicar la técnica de redisolución anódica.
6. Evaluar los límites de funcionamiento del electrodo de bismuto para la detección de plomo y cadmio en términos de la concentración de estos.
7. Obtener las curvas de calibración para cada metal por separado y en conjunto.
8. Evaluar la reproducibilidad de los resultados.

## **CAPITULO 1. FUNDAMENTO TEORICO**

### **1.1 Técnicas Electroquímicas**

La electroquímica está basada en un fenómeno interfacial, encontrando su principal aplicación en la investigación de especies disueltas, pero que también puede ser usada en algunos casos para la medición directa de sólidos. Los métodos electroquímicos están basados en la medición de señales eléctricas asociadas con las propiedades moleculares o procesos interfaciales de las especies químicas, debido a las transformaciones directas de la información química deseada (concentración, actividad) en una señal eléctrica (potencial, corriente, resistencia, capacitancia), suministrando un acceso fácil y económico para la automatización, control por computadora y manejo de datos en comparación con otros métodos analíticos que requieren de un transductor adicional para obtener las señales eléctricas <sup>(19)</sup>.

Aun cuando existen métodos con adecuada sensibilidad para la determinación de metales pesados tales como la absorción atómica, la espectrometría de emisión atómica y la espectrometría de masa con plasma acoplado (ICP -MS), ellos presentan desventajas como la complejidad de las operaciones, el costo de los aparatos, su mantenimiento, así como la necesidad de condiciones experimentales bien controladas. Los métodos electroquímicos constituyen una de las técnicas más favorables para la determinación de iones de metales pesados debido a su bajo costo y elevada sensibilidad <sup>(4)</sup>. La electroquímica ofrece un amplio espectro de métodos que pueden usarse para las medidas discretas o continuas en sistemas estacionarios y de flujo.

Las técnicas electro-analíticas pueden ser clasificadas de diferentes formas, una de ellas es mediante un enfoque principalmente basado en el carácter de la señal medida y su excitación como se muestra en la Figura 1, en ella se observa como las pruebas de electroanálisis pueden ser dividida en dos grandes grupos, electródicos e iónicos, los

primeros tienen lugar en la interfase electrodo–solución y los segundos en el seno de la solución. La mayoría de los métodos pertenecen al grupo de los electródicos, ello significa que la señal analítica es producida en la interfase, principalmente formada en el contacto metal/solución, por procesos heterogéneos con la participación de especies con carga <sup>(19)</sup>. En nuestro caso, nos enfocaremos en este segundo grupo “los electródicos”, el cual contiene las técnicas voltamperométricas, que son utilizadas para detectar los metales pesados en nuestro estudio.

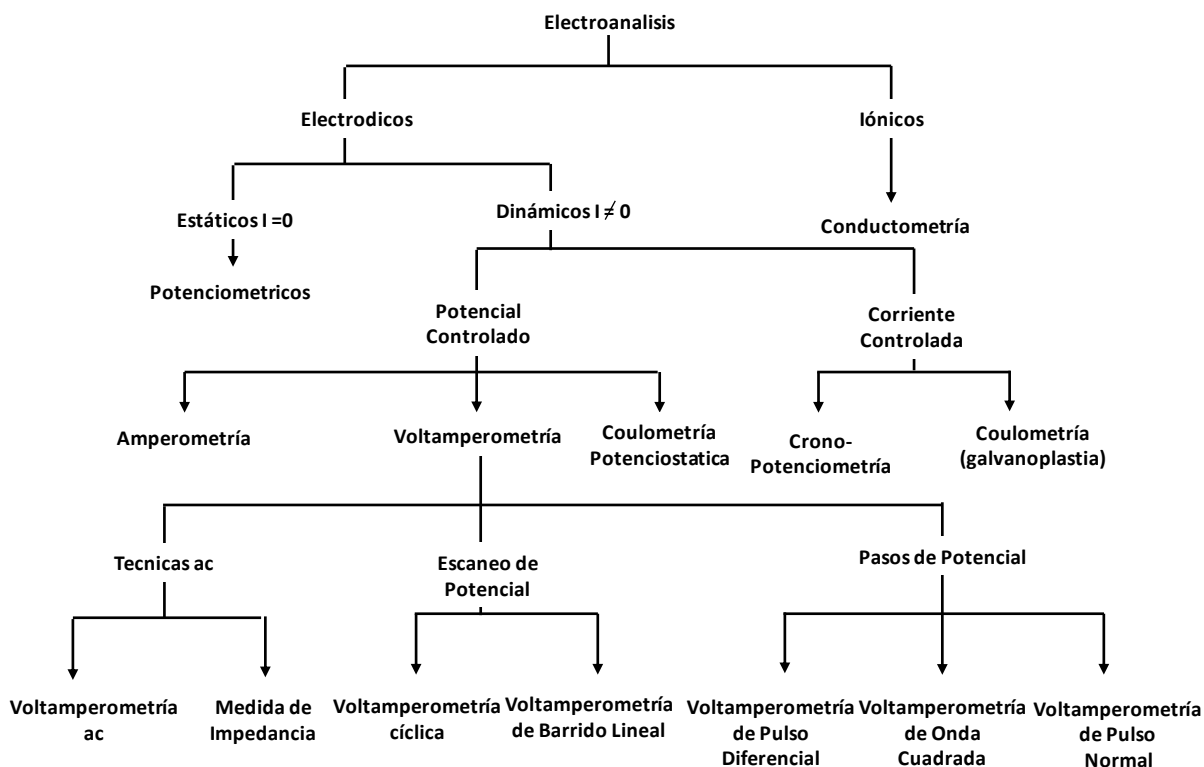
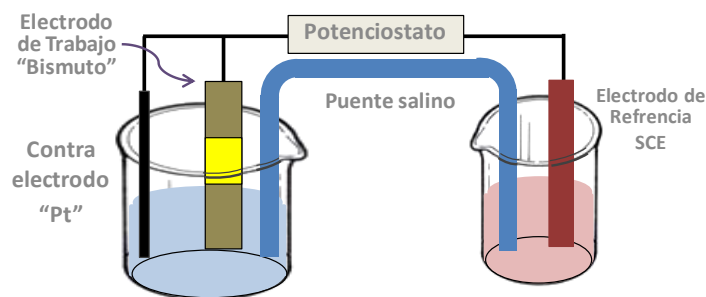


Figura 1. Árbol familiar de los principales métodos electro-analíticos <sup>(19)</sup>

### 1.1.1 Fundamentos electroquímicos

El sistema básico de un experimento electroquímico es la celda electroquímica, la cual consiste de al menos dos conductores eléctricos llamados electrodos, los cuales son inmersos en una solución electrolítica. El electrolito conductor consiste de una solución de muestra con el analito activo electroquímicamente y un exceso de electrolito soporte inerte; el analito es una especie orgánica o inorgánica y puede estar presente como un catión, anión o como una molécula. Los electrodos son conectados eléctricamente a través, tanto de la solución, como de los cables externos por medio de un dispositivo de medición. La

corriente que fluye a través de este circuito eléctrico puede ocurrir por medio de las reacciones en el electrodo de forma espontánea (potenciometría) o debido a las reacciones redox heterogéneas, las cuales son promovidas externamente por la aplicación de una diferencia de potencial del electrodo (celda electroquímica). La naturaleza y magnitud de esta respuesta puede ser usada para identificar y cuantificar el analito <sup>(19,20)</sup>.



**Figura 2. Componentes de una celda electroquímica**

En la actualidad, las técnicas voltamperométricas, utilizan un sistema de tres electrodos (Figura 2), el primero que encontramos es el *electrodo de trabajo* (WE) que tiene como principal característica el ser fácilmente polarizable para poder variar el potencial con el tiempo, lo cual se consigue mediante electrodos de tamaño pequeño. Aunque únicamente una cantidad insignificante de material se involucra en el proceso que ocurre en el electrodo de trabajo, esta pequeña cantidad asegura el desarrollo de una alta densidad de corriente en su superficie, los electrodos de trabajo pueden ser contruidos de una amplia variedad de materiales conductores, tales como mercurio, grafito, oro, platino u otros. El segundo electrodo es el *electrodo de referencia* (RE), cuyo potencial es constante durante la medición, dos electrodos de este tipo utilizados para medios acuosos son el electrodo de Ag/ AgCl y el electrodo de calomel saturado (SCE por su sigla en inglés Saturated Calomel Electrode), estos electrodos son robustos, de fácil construcción y mantienen un potencial constante. Por último, está el *electrodo auxiliar o contraelectrodo* (CE) que suele ser de platino o grafito y cuya función es conducir la electricidad desde la fuente que la produce hasta el electrodo de trabajo a través de la solución, liberando de esta responsabilidad al electrodo de referencia <sup>(4,8,20)</sup>.

La relación fundamental entre las especies reactivas en el electrodo y el potencial del mismo bajo condiciones de equilibrio es expresada por la ecuación de Nernst (1), donde R, T, n y F corresponden a la constante de los gases, la temperatura, el número de electrones involucrado en la reacción y la constante de Faraday respectivamente.  $C_{ox}$  y  $C_{red}$  son las concentraciones correspondientes de las especies reactivas y  $\nu$  es el coeficiente estequiométrico de la reacción <sup>(19)</sup>.

$$E_{eq} = E^0 + (RT/nF) * \ln (\prod C_{ox}^{\nu} / \prod C_{red}^{\nu} ) \quad (1)$$

Cuando el voltaje aplicado a los electrodos (WE y CE) es tal que ninguna reacción de transferencia de cargas está ocurriendo, se dice que el electrodo de trabajo está polarizado. A altos voltajes, la polarización del electrodo de trabajo desaparece tan pronto como existan las condiciones para que las reacciones de transferencia de carga ocurran en la interfase entre la solución electrolítica y el electrodo de trabajo. La corriente de flujo que resulta de la oxidación o reducción del analito es conocida como la *corriente faradaica*, su magnitud depende de las concentraciones del analito en la solución y de todos los pasos cinéticos que ocurren en el electrodo (proceso de transferencia de electrones), y está basada en la ley de Faraday (2), donde Q es la carga, F es la constante de Faraday, N es el número de moles de material que sufren electrolisis y n es el número de electrones por molécula involucrado en el proceso de electrolisis. Debido al área superficial pequeña del electrodo de trabajo (1-10 mm<sup>2</sup>) el flujo de esta corriente se sitúa normalmente en el rango de nA a  $\mu A$  <sup>(19,20)</sup>.

$$Q = nFN \quad (2)$$

$$i: dQ/dt = nF (dN /dt) \quad (3)$$

Muchas técnicas electro-analíticas miden la corriente, la cual es obtenida de la ecuación anterior mediante diferenciación con respecto al tiempo, mostrando que la corriente es una medida de la velocidad de electrolisis en la superficie del electrodo. Un aspecto importante en la electroquímica dinámica es el potencial aplicado a la celda electroquímica. El potencial aplicado suministrará una fuerza impulsadora para la reacción de electrolisis en la cual se basa el análisis. La velocidad de transferencia de electrones depende exponencialmente del potencial en el electrodo y se describe por la siguiente ecuación,

donde  $K_0$  es la constante cinética de la reacción específica llamada constante de rapidez o “velocidad” estándar y  $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia catódico <sup>(19)</sup>:

$$K_c = K_0 \exp [ -\alpha_c nF (E - E^0) / RT ] \quad (4)$$

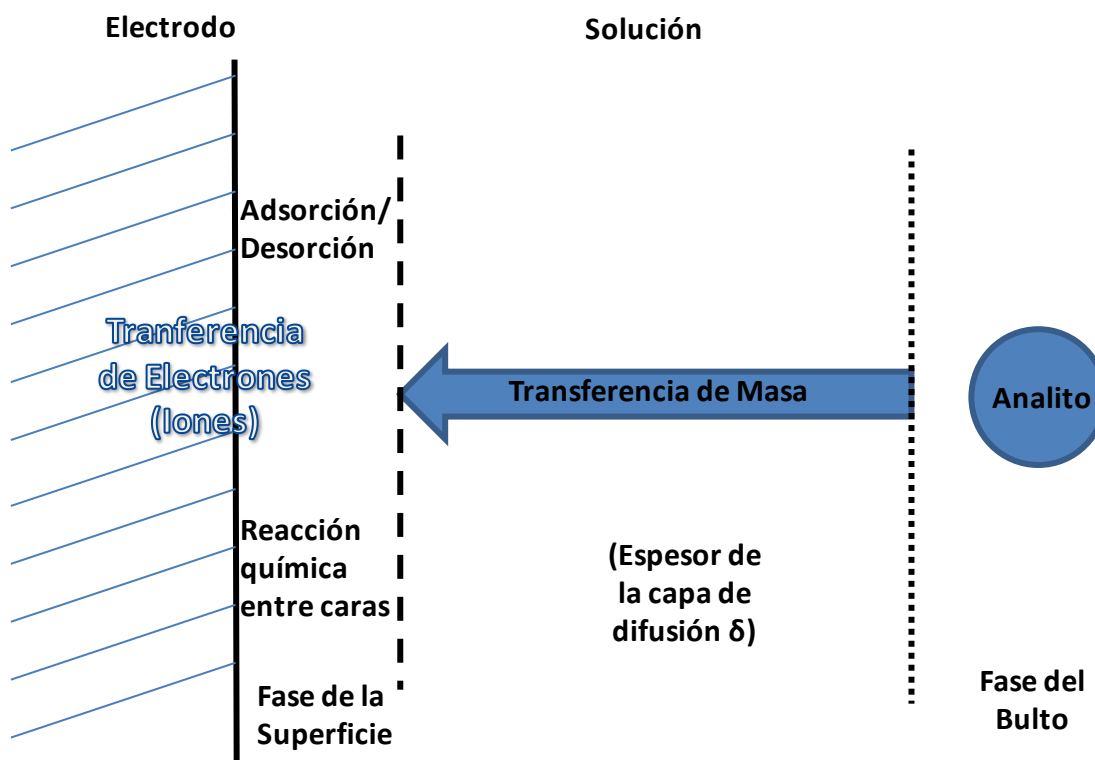


Figura 3. Pasos de una reacción electroquímica

Para propósitos electro-analíticos, la transferencia de masa del analito es impulsada solo por difusión o por una combinación de difusión y convección. La difusión del analito proveniente del volumen de la solución balancea principalmente el decrecimiento temporal de la concentración del analito en la interfase del electrodo, como resultado de la oxidación o reducción. El transporte de analitos cargados por migración es insignificante en la presencia de un exceso del electrolito soporte en la solución de prueba. Normalmente la migración puede no ser tomada en cuenta si la concentración del electrolito soporte es de al menos  $10^3$  veces mayor que la concentración del analito. Sin embargo, el transporte de masa a la interfase es asistida por convección, facilitada por el movimiento de la solución

con respecto al electrodo; ejemplo, por agitación. La convección debe evitarse o cuidadosamente ser controlada durante los experimentos debido a que ella influye en el espesor de la capa de difusión  $\delta$ , la cual deberá ser constante durante la medición analítica, Figura 3 <sup>(19,20)</sup>.

Otra capa a ser considerada en la interfase electrodo-solución es la llamada *doble capa eléctrica*. En la solución se encuentran las primeras capas con pocas especies cercanas al electrodo, es aquí donde ocurre la transferencia del electrón y donde se establece la mayor diferencia de potencial. La doble capa está compuesta principalmente de dipolos disueltos orientados eléctricamente e iones electrolitos adsorbidos. Por otra parte, una región más extendida de 1-3 nm de espesor (dependiendo de la concentración del electrolito) ha de ser considerada, la cual es caracterizada por un gradiente de potencial y consecuentemente por una distribución espacial diferente de especies cargadas en comparación al volumen de fase de la solución. Desde el punto de vista de medición analítica se tiene que tener en cuenta que existe una separación de carga en esta región interfacial, lo cual da lugar a una corriente capacitiva  $i_c$  de acuerdo con la ecuación (5) <sup>(19)</sup>

$$i_c = C_d (dE / dt) \quad (5)$$

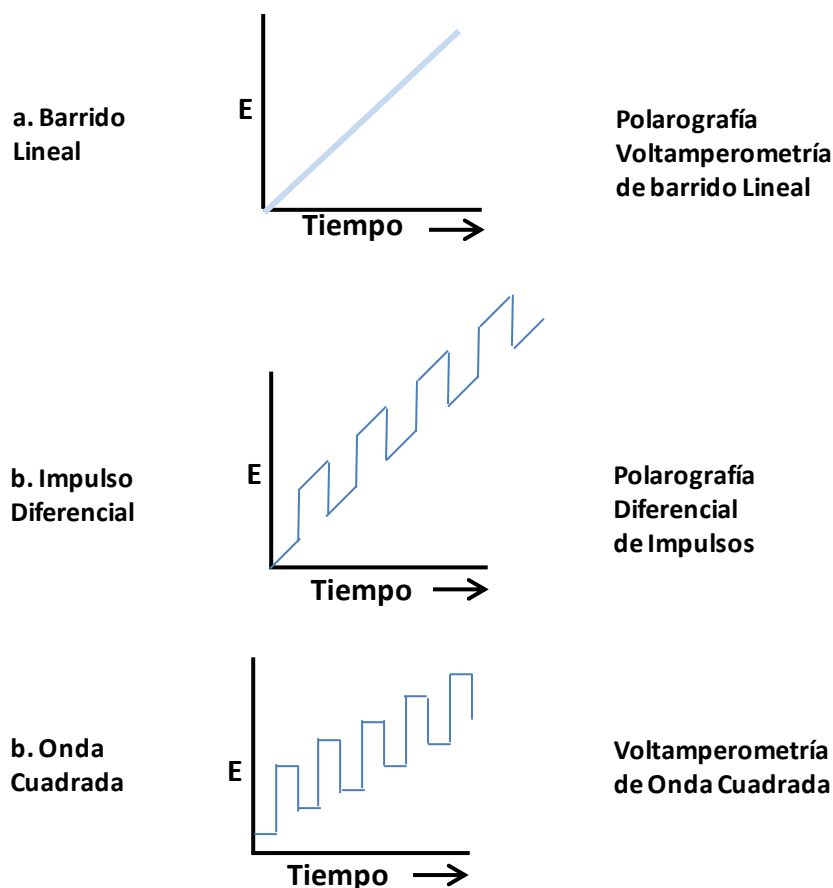
Donde  $C_d$  es la capacitancia de la doble capa diferencial. Ella es dependiente del potencial y varía usualmente entre 10 y 100  $\mu\text{F cm}^{-2}$ . La corriente capacitiva  $i_c$ , es parte de la corriente total medida (aunque no está relacionada con el proceso de transferencia de electrones) y contribuye en la mayoría de los casos únicamente a una señal de fondo en las mediciones analíticas. Por lo tanto,  $i_c$  debe ser separada de la corriente faradaica  $i_f$ , que lleva la información analítica dependiente de la concentración o deberá ser mantenida al menos muy pequeña y constante para análisis de trazas, esto último se puede realizar con el uso de micro-electrodos. Además,  $i_c$  e  $i_f$  también pueden ser separadas utilizando técnicas de paso de potencial (Ej. técnicas de pulso) explotando sus diferentes características de tiempo de caída; tomando el inverso de la derivada del tiempo de potenciales en cronopotenciometría y usando la diferencia de fase de  $i_c$  e  $i_f$  en las técnicas AC <sup>(19)</sup>.



### 1.1.2 Voltamperometría

Históricamente, la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, la cual fue descubierta por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a principios de 1920, cuando estudiaba las propiedades que poseía el electrodo de gotas de mercurio (EGM). Actualmente, la polarografía es sólo una rama de la voltamperometría, a pesar de que ésta se desarrolló a partir de la primera <sup>(4,8,21)</sup>. Los métodos tempranos de voltamperometría experimentaron un gran número de dificultades, haciéndolos no ideales para el uso de análisis de rutina. Sin embargo, entre la década de 1960 y 1970 los avances realizados en todas las áreas de la voltamperometría (teoría, metodología e instrumentación) mejoraron la sensibilidad y se expandió el repertorio de métodos analíticos; la coincidencia de estos avances con el advenimiento de amplificadores operacionales de bajo costo facilitó el rápido desarrollo comercial de instrumentación a niveles relativamente económicos <sup>(21)</sup>. Hoy en día, la voltamperometría de redisolución anódica es considerada la técnica electroanalítica más sensible y adecuada para la determinación a nivel de trazas de muchos metales y compuestos en muestras de origen ambiental, clínica e industrial <sup>(10,22)</sup>. Su sensibilidad reconocida, es atribuida a la combinación de un paso efectivo de pre-concentración junto a la avanzada medición electroquímica del analito acumulado <sup>(9)</sup>.

La voltamperometría (en inglés “voltammetry” derivado del termino volt –am (pere)-metry) engloba un grupo de métodos electro-analíticos en los que la información sobre el analito se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente que fluye en una celda electroquímica cuando se aplica una diferencia de potencial a un sistema de electrodos adecuado <sup>(3,4,5,6)</sup>. Todas las técnicas voltamperométricas que pueden ser descritas como alguna función del potencial, la corriente y el tiempo; ellas son consideradas técnicas activas (opuestas a las técnicas pasivas como la potenciometría) debido a que hay un potencial aplicado que promueve un cambio en la concentración de las especies electroactivas en la superficie del electrodo por reducción u oxidación del mismo <sup>(20,21)</sup>.



**Figura 4. Tipos de voltamperometrías de acuerdo a la señal de excitación**

Aun cuando el fenómeno en general es el descrito arriba, hay diferentes técnicas voltamperométricas generadas gracias a la amplia gama de formas de aplicar el voltaje al electrodo de trabajo <sup>(4,8,21)</sup>; estas diferencias, pueden suministrar una gran variedad de información química, electroquímica y física, tales como un alto análisis cuantitativo, constante de velocidades para reacción química, electrones involucrados en reacciones redox y constantes de difusión <sup>(21)</sup>. En la Figura 4 pueden observarse algunas formas comunes de las señales de excitación utilizadas en voltamperometría.

La ventaja analítica de las diferentes técnicas voltamperométricas incluye su excelente sensibilidad en un rango amplio de concentración lineal útil tanto para especies orgánicas e inorgánicas ( $10^{-12}$  a  $10^{-1}$  M), el uso de un gran número de solventes y electrolitos, la realización en un amplio rango de temperaturas, su tiempo de análisis rápido (segundos), la determinación simultánea de diferentes analitos, la habilidad de determinar la cinética y

parámetros mecanísticos, un buen desarrollo teórico que genera una capacidad de estimar razonablemente los valores de parámetros no conocidos, la capacidad con la cual las diferentes formas de ondas de potencial pueden ser generadas y las pequeñas corrientes medidas <sup>(21)</sup>.

La química analítica rutinariamente usa técnicas voltamperométricas para la determinación cuantitativa de una variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas. Químicos inorgánicos, físicos y biológicos ampliamente usan técnicas voltamperométricas para una variedad de propósitos, incluyendo estudios fundamentales de procesos de reducción y oxidación en varios medios, procesos de adsorción en superficies, transferencia de electrones y mecanismos de reacción, cinética de procesos de transferencia de electrones, y transporte, especificación y propiedades termodinámicas de especies solvatadas. Los métodos voltamperométricos son también aplicados a la determinación de componentes de interés farmacéuticos <sup>(4,21)</sup>.

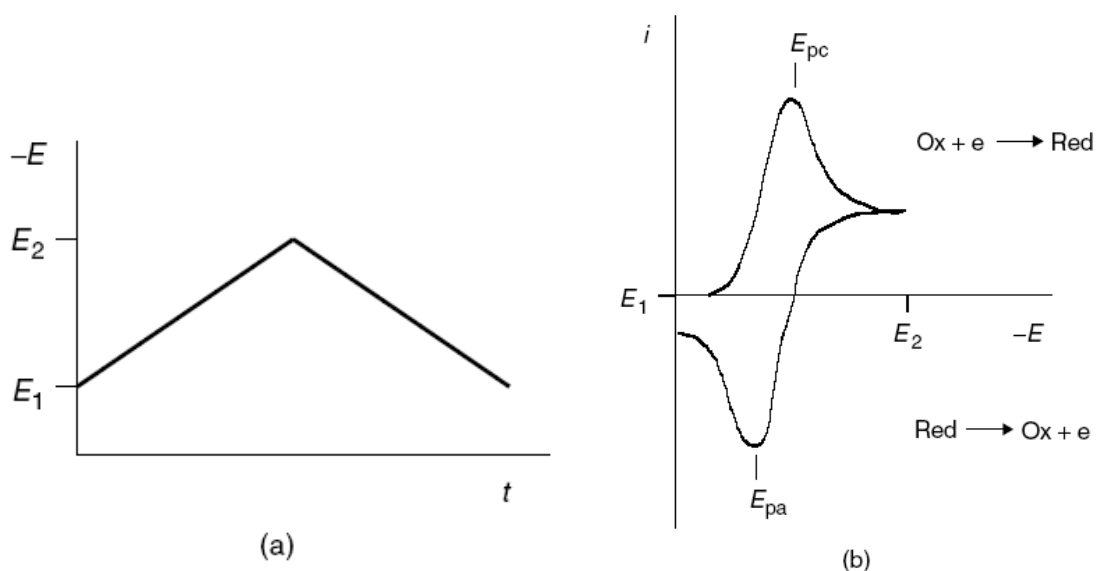
### **1.1.3 Técnicas voltamperométricas**

1.1.3.1 Polarografía: Aun cuando la polarografía podría ser considerada justo otra variación de las técnicas de voltamperometría, esta difiere de los otros métodos voltamperométricos debido tanto a su único lugar en la historia de la electroquímica y debido a su único electrodo de trabajo “el electrodo de gota de mercurio”, el cual consiste de un vidrio capilar a través del cual el mercurio fluye bajo efecto de la gravedad formando una sucesión de gotas de mercurio. Cada nueva gota provee una nueva superficie limpia en la cual el proceso redox toma lugar, generando un incremento de corriente con el incremento en el área a medida que la gota crece, y entonces desciende cuando la gota cae <sup>(4)</sup>.

Aun cuando la polarografía con el electrodo de gota de mercurio es una de las mejores técnicas para algunas determinaciones analíticas, tiene ciertas limitaciones; además de su toxicidad, tales como que el mercurio es oxidado a potenciales más positivos que + 0.2 V Versus SCE, lo cual hace imposible el análisis de varios analitos en la región potencial

positiva, otra limitación es la corriente residual que resulta de la capacitancia en la superficie del electrodo <sup>(21)</sup>.

1.1.3.2 Voltamperometría cíclica o de barrido triangular: La voltamperometría cíclica (CV por sus sigla en inglés Cyclic Voltammetry) es quizás la técnica electro-analítica más versátil para el estudio de especies electro-activas en soluciones sin agitación. Esta técnica ha empezado a ser importante y ampliamente usada en muchas áreas de la química, pero raramente usada para determinaciones cuantitativas; suele ser la primera técnica empleada cuando se pretende estudiar mecanismos de sistemas redox sobre un amplio rango de potencial, es ampliamente usada para observaciones cinéticas en estudios de reacciones intermedias o para determinar la estabilidad de productos de reacción. También se utiliza para evaluar un electrodo en desarrollo para conocer el rango de electro-actividad que puede abarcar el electrodo y la intensidad de corriente no faradaica o de carga que proporciona en un determinado medio electrolítico (en ausencia de especies) <sup>(4,19,20,21)</sup>.



**Figura 5. Voltamperometría cíclica; (a) curva de excitación (b) curva de respuesta**

La técnica está basada en la variación lineal del potencial entre dos valores determinados sobre el electrodo de trabajo en dirección positiva y negativa (a la misma velocidad de barrido) mientras se monitorea la corriente en forma de onda triangular –Figura 5a”, la técnica se lleva a cabo en una solución no agitada para asegurar el control de difusión <sup>(4,21,23)</sup>. La parte del ciclo en la que el potencial va creciendo en sentido positivo se

denomina barrido o escaneo positivo, de oxidación o anódico; el semi-ciclo en el cual el potencial va decreciendo se denomina barrido o escaneo negativo, de reducción o catódico (22).

Los parámetros importantes en los voltamperogramas cíclicos son las magnitudes de las corrientes de picos anódicos  $i_{pa}$  y catódicos  $i_{pc}$ , así como las magnitudes de los picos de potenciales anódicos  $E_{pa}$  y catódicos  $E_{pc}$ . Las corrientes de picos son proporcionales a la concentración del analito, ecuación (6) y son influenciados por la rapidez del cambio de voltaje  $v$ . Si el proceso de transferencia de electrones es rápido comparado con los otros procesos (tales como difusión), la medida  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  nos permite estimar el potencial redox formal, ecuación (7). Se dice que la reacción es electroquímicamente reversible si la separación entre picos cumple con las ecuaciones (8-10) a una temperatura de 25 °C, lo que nos genera un valor alrededor de los 60 mV para un sistema en el que interviene un solo electrón (19,20,21). Además, los picos de potenciales deberán ser independientes de la velocidad de barrido. La corriente de pico para un par reversible en un electrodo planar normalizado a 25 °C es descrito por la ecuación de Randles –Sevcik (11), donde  $i_p$  esta en amperios, el coeficiente de difusión  $D$  en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $v$  en  $\text{Vs}^{-1}$  y la concentración de volumen del reactante  $c$  esta en  $\text{mol cm}^{-3}$  (19).

$$I_p = k c_a v^{1/2} \quad (6)$$

$$E^0 = \frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc}) \quad (7)$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59 \text{ mV}/n \quad (8)$$

$$i_{pa} / i_{pc} = 1 \quad (9)$$

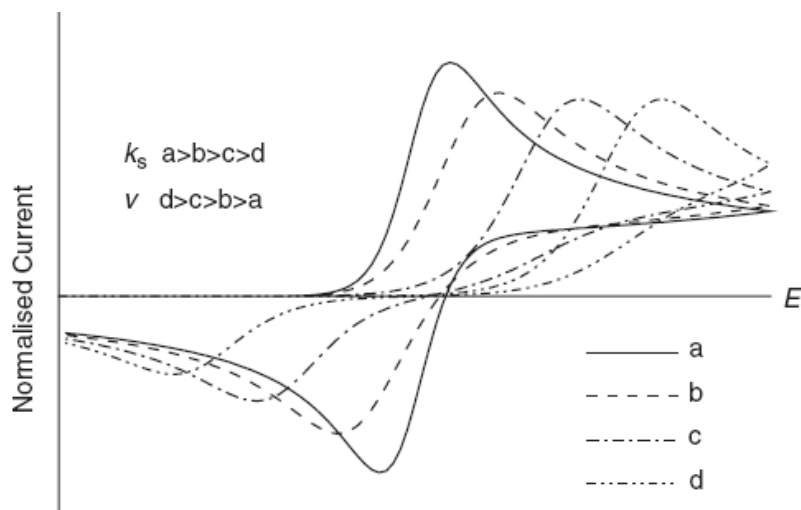
$$I_p \propto v^{1/2} \quad (10)$$

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad (11)$$

En la práctica, la mayoría de los sistemas muestran algún grado de irreversibilidad en su voltamperometría cíclica, lo que nos lleva difícilmente a obtener estos valores debido a factores tales como la resistencia de la celda, la baja transferencia de electrones o

reacciones químicas conjuntas, resultando en un  $\Delta E_p > 59 \text{ mV} / n$ , por ejemplo, mayores que 70 mV para una reacción de un electrón <sup>(19,21)</sup>. El  $\Delta E_p$  también puede aumentar a medida que la voltamperometría cíclica se realice a barridos más rápidos. Para procesos de irreversibilidad total, el producto de la reducción no es re-oxidado, entonces el pico de la corriente anódica no se observa <sup>(20)</sup>.

La forma del voltamperograma cambia significativamente cuando la rapidez del transporte de masa sobrepasa la rapidez de transferencia del electrón, Figura 6. Cuando el coeficiente de transferencia de masa es comparable a la constante de rapidez para transferencia de electrones, el voltamperograma es casi idéntico al de una difusión controlada, Figura 5 (b). Sin embargo, si el coeficiente de transferencia de masa es incrementado, como cuando se utiliza grandes valores de  $\nu$ , el voltamperograma se sale de escala. Los picos aumentan su ancho y la separación entre picos se incrementa debido a que un mayor sobrepotencial es necesario para alcanzar la misma velocidad de transferencia de electrones <sup>(24)</sup>.



**Figura 6. Comportamiento del voltamperograma en CV al aumentar la velocidad de barrido y el coeficiente de transferencia de masa**

1.1.3.3 Voltamperometría de barrido lineal: Esta técnica (LSV por sus sigla en inglés Linear Sweep Voltammetry) se puede describir como la mitad de los experimentos realizados en voltamperometría cíclica, la señal de excitación es una rampa de potencial lineal usualmente en el rango de 10 -1000 mV/s, la cual genera una curva de corriente vs

potencial con un pico formado como respuesta. El pico de corriente depende de la concentración de las especies electro-activas y se describe como un proceso reversible en un electrodo plano según la ecuación (11) <sup>(19)</sup>, Figura 7.

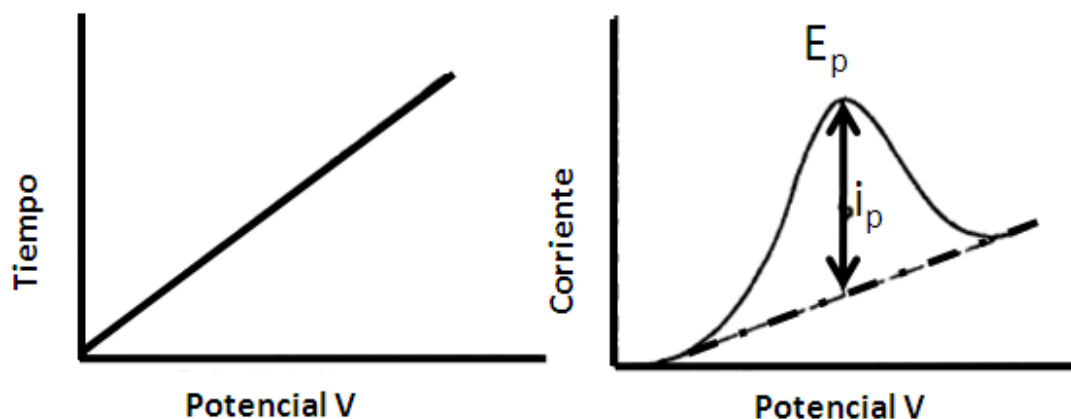


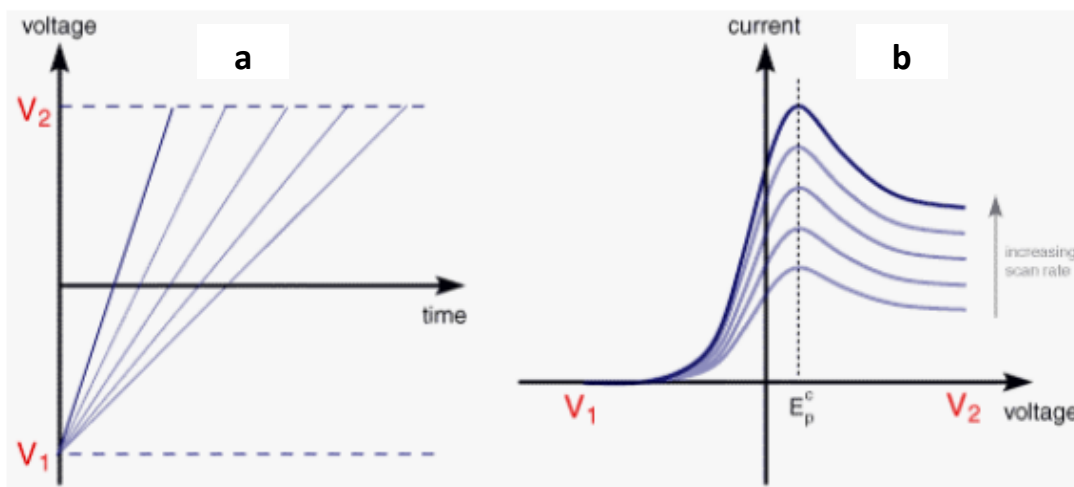
Figura 7. Voltamperometría de barrido lineal

En general, los límites de detección para diferentes sistemas son de alrededor  $10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  debido a la corriente capacitiva. Las aplicaciones de LSV son limitadas debido a su alto límite de detección y a menudo insuficiente resolución del pico en sistemas que contienen múltiples especies redox. Sin embargo, LSV aún encuentra importantes aplicaciones en la voltamperometría de redisolución. Además, esta técnica de excitación es usada para desarrollar esquemas de detección amperométricos/voltamperométricos en análisis de flujo; en este caso, son llamados voltamperogramas hidrodinámicos, los cuales registran la respuesta al aplicar una excitación LSV a una celda electroquímica con agitación o solución con analito fluyendo <sup>(19)</sup>. La característica del voltamperograma de barrido lineal depende de un número de factores incluyendo <sup>(23)</sup>:

- La velocidad de la reacción(es) de transferencia de electrones.
- La reactividad química de las especies electro-activas
- La velocidad de escaneo del voltaje.

La respuesta de la corriente medida en LSV es dibujada como una función del voltaje más que del tiempo, a diferencia de las mediciones de potencial de paso. Los voltamperogramas de la Figura 8 fueron registrados a diferentes velocidades de barrido, si la velocidad de

escaneo es alterada, la respuesta de corriente también cambia. Cada curva tiene la misma forma pero es evidente el aumento de la corriente total con el incremento de la velocidad de barrido <sup>(23)</sup>.



**Figura 8. Voltamperometría de barrido lineal, a) Curva de excitación para diferentes velocidades de barrido b) Comportamiento del voltamperograma al aumentar la velocidad de barrido <sup>(23)</sup>**

1.1.3.4 Voltamperometria de pulsos – Generalidades: Los métodos voltamperométricos emplean formas de ondas de potencial complejas que involucran combinaciones de barridos y pasos desarrollados a partir de la polarografía (que no fueran tan solo una rampa de escaleras simple), con el fin de mejorar la velocidad y los límites de detección. Las técnicas voltamperométricas de pulso (PV por su sigla en inglés Pulse Voltammetry) son presentadas en la Figura 9 <sup>(24)</sup>.

Los cuatro métodos mostrados en la Figura 9, pueden ser considerados como técnicas de potencial ajustado con la corriente siendo monitoreada después de que el potencial se ha mantenido constante por un tiempo suficiente; típicamente 40 milisegundos. La discriminación de la corriente de carga es así llevada a cabo por el monitoreo de la corriente justo antes del final del pulso (o el final del paso para el caso de la escalera), donde la corriente de carga “*corriente capacitiva*” es despreciable comparada con la componente faradaica. La voltamperometría de pulso diferencial (DPV) y voltamperometría de onda cuadrada (SWV) mejoran además la sensibilidad por substracción de valores de corriente



monitoreada a dos tiempos diferentes. SWV combina las ventajas de los otros tres sistemas y ofrece mejoras significativas. El resultado es una respuesta voltamperométrica similar a una señal Gausiana, caracterizada por una excelente supresión de la corriente de fondo y que permite mejorar la calidad de la información cuantitativa<sup>(24)</sup>.

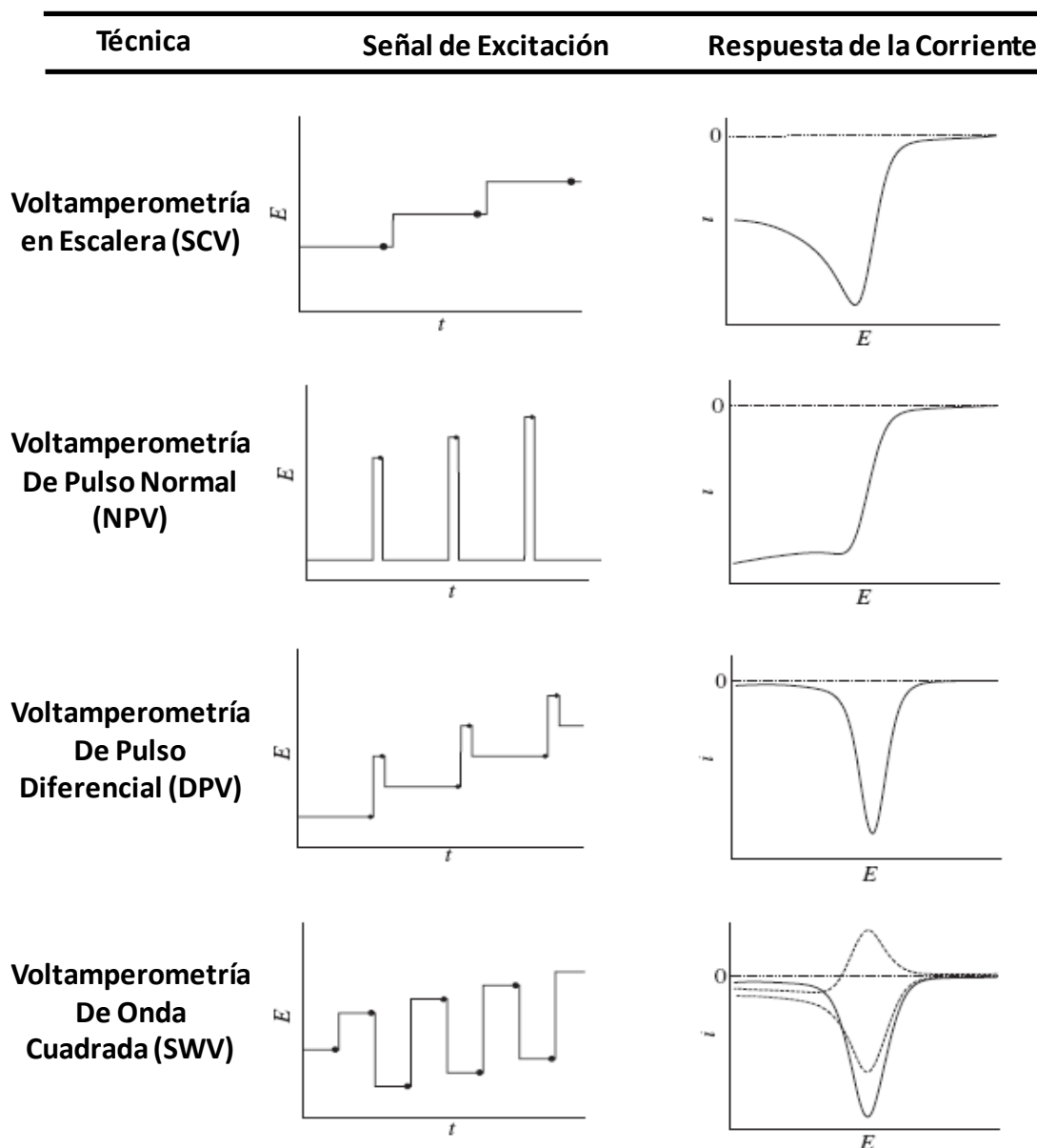


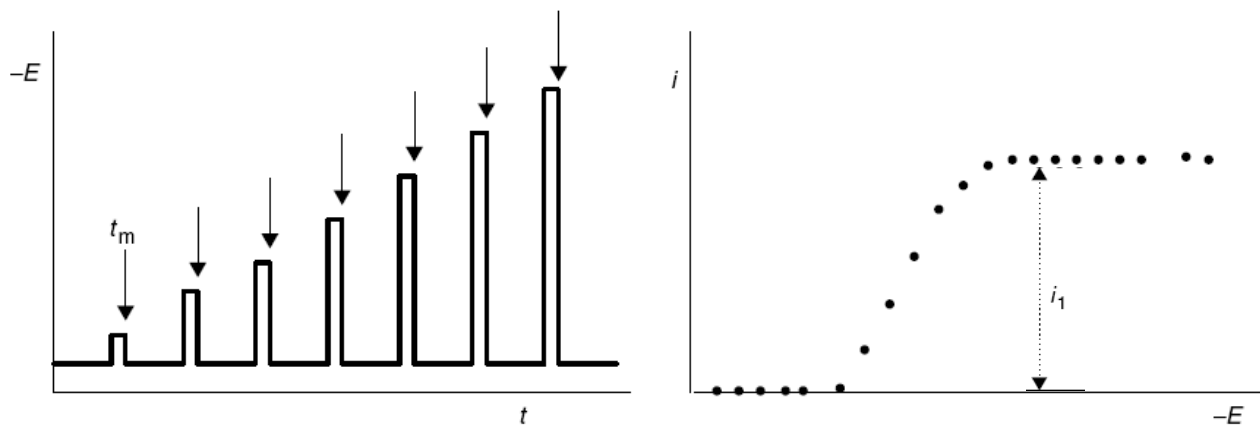
Figura 9. Técnicas voltamperométricas de pulsos

1.1.3.4.1 Voltamperometría de pulso normal y reversa: Estas técnica (NPV y RPV por sus siglas en inglés Normal Pulse Voltammetry y Reverse Pulse Voltammetry,

respectivamente) usan una serie de pulsos de potencial de amplitud creciente, Figura 9 “Normal” y Figura 10 “en Reversa”, la medida de corriente se hace por unos milisegundos  $t_m$ , cerca del final de cada pulso, lo cual permite reducir la corriente de carga o capacitiva. Estas técnicas son usualmente llevadas a cabo en soluciones no agitadas tanto con electrodos de mercurio de gota (llamado normalmente polarografía de pulso) o electrodos sólidos <sup>(19,21,24)</sup>.

El potencial es pulsado desde un potencial inicial  $E_i$ , el cual normalmente es fijado en un rango donde no hay reacciones faradaicas y el tiempo del pulso “ $t_p$ ” esta usualmente alrededor de 50 ms (otros autores lo sitúan en el intervalo de 1 a 100 milisegundos) y el pulso entre intervalos es típicamente 0.1 a 5 segundos. La corriente monitoreada  $i_1$  puede ser calculada para una reacción reversible de acuerdo a la ecuación (12). El voltamperograma resultante muestra la corriente monitoreada en el eje vertical y el potencial en el cual el pulso es situado en el eje horizontal <sup>(19,21)</sup>.

$$i_1 = n F A D^{1/2} c^b / [\pi^{1/2} (t_p - t_m)^{1/2}] \quad (12)$$



**Figura 10. RPV (a) Forma de la señal de excitación, (b) Respuesta de la corriente**

1.1.3.4.2 Voltamperometría de pulso diferencial: En general, las técnicas voltamperométricas de pulso fueron ideadas con el propósito de corregir los inconvenientes de la polarografía de corriente continua clásica, así se pasó de sólo registrar datos de

intensidad al final de la vida de la gota, a maximizar dicha intensidad aplicando pulsos de potencial. Igualmente, se logró hacer despreciable la corriente capacitiva o de cargado de la doble capa. Con esto, se consiguió disminuir considerablemente el límite de detección y mejorar la presentación de los datos <sup>(4)</sup>.

La voltamperometría de pulso diferencial (DPV por su sigla en inglés Differential Pulse Voltammetry) está basada en un cambio repentino en el potencial aplicado (pulso de potencial fijado en pequeñas amplitudes generalmente entre 10- 100 mV) que se superponen a un potencial base que cambia lentamente, generando una escalera de potencial, con un ancho de pulso  $t_p$  de aproximadamente 50 ms, un tiempo entre pulsos de 0.5 -5 s y una velocidad de barrido entre 1 a 10 mV. El pico de corriente  $i_p$  puede ser estimado para una reacción faradaica reversible de acuerdo a las ecuaciones (13 -14) <sup>(4,8,19,21)</sup>.

$$i_p = n F A c (D/\pi t_p)^{1/2} [1 - \sigma / 1 + \sigma] \quad (13)$$

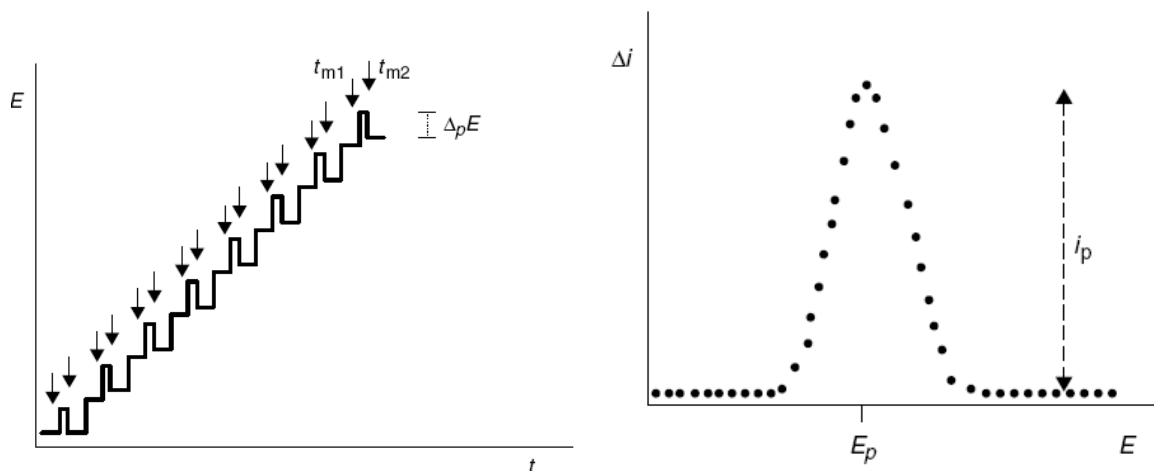
Siendo

$$\sigma = \exp (n F \Delta_p E / 2RT) \quad (14)$$

El hecho de aplicar una escalera de potencial en lugar de una rampa, se debe al advenimiento de la aplicación digital a los experimentos electroquímicos, ya que con ello no es posible generar una rampa ideal de potencial y, en consecuencia, se realiza una aproximación a ella generando una serie de pequeños pasos de potencial. Sin embargo, dicha aproximación tiene la ventaja de aportar mejoras considerables gracias a que el muestreo de intensidad de corriente se realiza al final de cada escalón, cuando ha desaparecido la corriente de carga (por tanto, solo debería existir corriente faradaica) <sup>(4)</sup>.

Las concentraciones de las especies en la superficie del electrodo vienen determinadas por la escalera de potencial, la forma de registrar las corrientes monitoreadas es tomando una de ellas justo antes de aplicar el pulso y la segunda justo al final del pulso, <sup>(4,8,21)</sup> Figura 9 y 11. La diferencia entre las intensidades integradas se registra originando un voltamperograma en forma de pico. Estas curvas en forma de pico se acercan mucho a la

forma teórica tanto en reacciones reversibles como irreversibles. Así, se obtiene un área diferencial consistente en un pico de corriente cuya altura es directamente proporcional a la concentración de analito. Se puede aumentar la intensidad del pico incrementando la amplitud del pulso, pero si este aumento es excesivo, puede producir distorsiones en el pico que afecten al cálculo de la medida de la curva <sup>(8)</sup>.



**Figura 11. DPV (a) Forma de la señal de excitación, (b) Respuesta de la corriente**

En la práctica, cuando se persiguen fines analíticos, los pulsos suelen ser del orden de 100 mV, no teniendo en cuenta la limitación impuesta por esta técnica de utilizar únicamente bajas amplitudes de pulso. Con esta diferencia se logra un aumento en la respuesta al potencial que debe compensar la pérdida de resolución y el incremento de corriente de carga, factores que, en última instancia, limitaban el mínimo de concentración detectable. El valor óptimo del pulso de potencial aplicado suele encontrarse en el intervalo de 50-100 mV, no siendo aconsejable utilizar valores mayores porque se llega a empeorar la respuesta (pérdida de resolución y aumento de la corriente de carga) <sup>(4,8,19)</sup>.

Generalmente, las aplicaciones cuantitativas de la voltamperometría diferencial de pulsos se basan en la obtención de curvas de calibración, en las que se representa la altura del pico en función de la concentración del analito. En algunos casos se puede utilizar el método de la adición estándar en vez de curvas de calibración. En ambos casos es esencial que la composición de los estándares sea lo más parecida posible a la composición de la muestra,

tanto en las concentraciones de analito, como en el pH. Así, se pueden obtener precisiones y exactitudes relativas en el intervalo del 1 al 3% para concentraciones  $10^{-7}$  M y mayores <sup>(8)</sup>.

1.1.3.4.2 Voltamperometría de onda cuadrada: Con esta técnica (SWV por su sigla en ingles Square Wave Voltammetry), Barker y Gardner, encontraron una forma muy efectiva de reducir la corriente capacitiva no deseada (ruido) en las determinaciones voltamperométricas <sup>(20)</sup>. La señal de excitación de esta técnica diferencial de larga amplitud consiste de una onda cuadrada simétrica de amplitud  $\Delta E_p$  superpuesta, a una onda tipo escalera de altura de paso  $\Delta E_{paso}$ , Figura 12. La corriente es monitoreada al final del pulso directo, así como al final del pulso inverso durante cada ciclo de onda cuadrada y la diferencia entre los dos es considerada la corriente neta, la cual es directamente proporcional a la concentración del analito. Para cada ciclo de medición esta corriente neta se grafica versus el potencial de la rampa de potencial, generando un voltamperograma con forma de pico. La respuesta resultante, es comparable a DPV Figura 11b, y de la misma forma que para DPV, la altura de la señal de los picos pueden incrementarse por aplicación de grandes amplitudes de la función de excitación, lo cual causa también ampliación de los picos <sup>(8,19,20,21)</sup>. La mayoría de los parámetros experimentales son comparables a los de DPV. Sin embargo, la velocidad de barrido de potencial determinada por la frecuencia de onda cuadrada (5 -500 HZ) es mucho más rápida. Los límites de detección para sistemas favorables están en el rango de  $10^{-8}$  mol dm<sup>-3</sup> ( $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  M <sup>(4,21)</sup>) y son ligeramente mejores con respecto a sistemas no favorables. SWV es a menudo más sensible que DPV debido a que las corrientes son medidas tanto en el pulso directo como en el inverso <sup>(19)</sup>.

Para procesos con electrodos reversibles, el pico de corriente es dependiente del voltaje rectangular superpuesto según la ecuación (15), donde  $k$  es una constante a una frecuencia dada.

$$i_p = kn^2 D^{1/2} \Delta E_p c_a \quad (15)$$

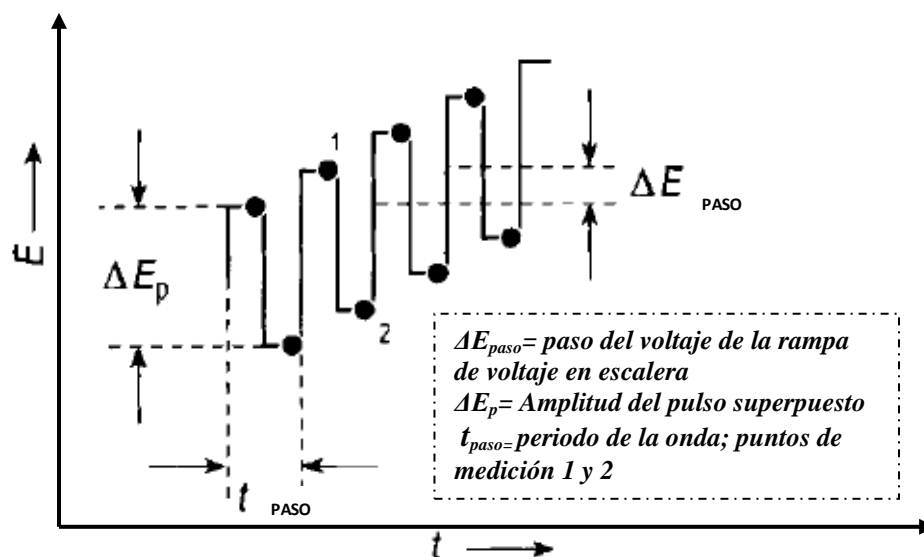


Figura 12. Señal de excitación para la voltamperometría de onda cuadrada.

En este tipo de voltamperometrías, donde un potencial de onda cuadrada que cambia periódicamente con una amplitud constante o incrementándose  $\Delta E_p$ , está siendo aplicado a un electrodo de trabajo, durante la duración del pulso  $t_p$ ; las corrientes  $i_f$  e  $i_c$  que fluyen como respuesta al cambio de potencial  $\Delta E_p$  decaen de formas diferentes. La corriente faradaica decrece de acuerdo a  $t^{-1/2}$  ecuación (16), mientras que la corriente capacitiva decrece de acuerdo a la ecuación (17). La figura 13 ilustra la variación de  $i_f$  e  $i_c$  durante la aplicación del pulso cuadrado  $\Delta E_p$ . Es aquí, donde podemos observar que si la corriente es medida únicamente hacia el final del pulso, esencialmente solo  $i_f$  es registrada debido a que  $i_c$  ha decaído efectivamente a cero <sup>(20)</sup>.

$$i(t) = D n F A * c a / \sqrt{\pi D t} \quad (16)$$

$$i_c = \Delta E_p / R * \exp(-1 / R C_D) \quad (17)$$

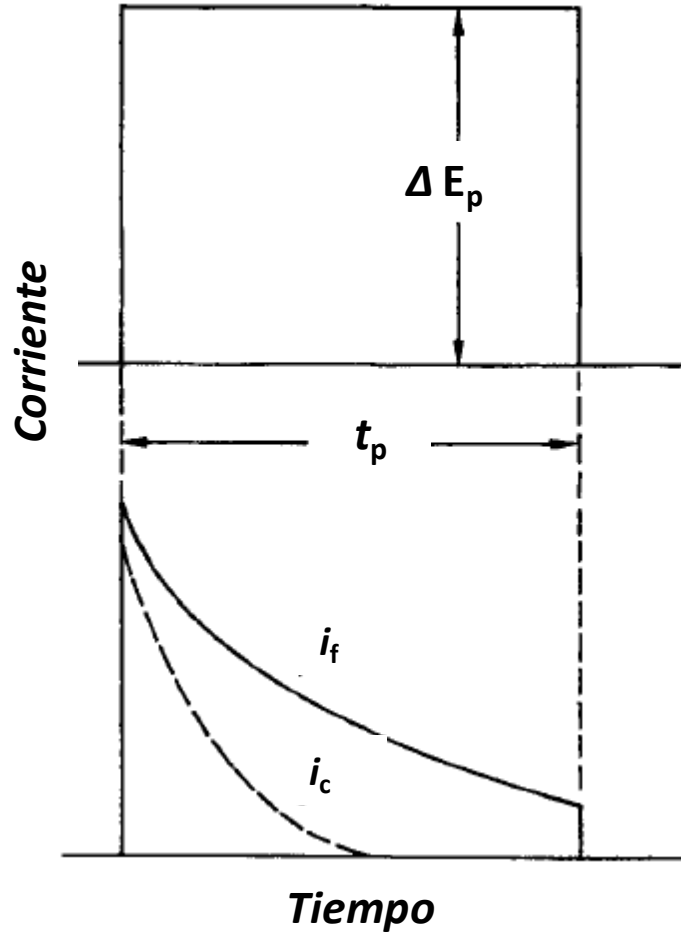
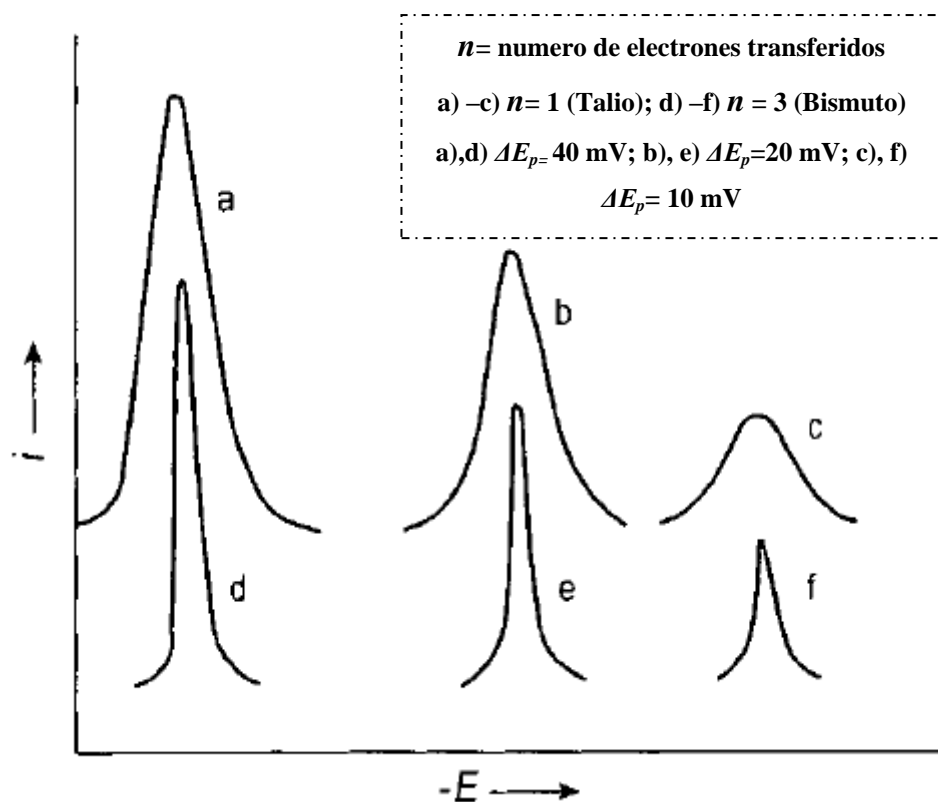


Figura 13. Variación de las corrientes  $i_f$  e  $i_c$  durante la aplicación de un pulso cuadrado de potencial

Desde el punto de vista analítico, una mayor ventaja del SWV está dada por su velocidad, lo cual permite el registro de un voltamperograma en pocos segundos. Ciertamente, las mediciones de corto tiempo tienen únicamente un efecto insignificante en el tiempo de análisis y rendimiento de la muestra para aplicaciones prácticas, debido a que el procedimiento analítico total requiere mucho más tiempo que la medición actual; sin embargo, hay diferentes aspectos analíticos, donde una voltamperometría a tiempo más corto es deseada; por ejemplo, si no se desea que la superficie del electrodo de trabajo este expuesta por mucho tiempo a las reacciones a detectar ó a los procesos de interferencias, lo cual podría resultar en alteraciones en la superficie especialmente en electrodos sólidos <sup>(19)</sup>.



**Figura 14. Influencia de  $n$  y  $\Delta E_p$  en la altura y amplitud de los picos de corriente**

La Figura 14, nos muestra como el número de electrones transferidos y el  $\Delta E_p$  influyen en los voltamperogramas <sup>(20)</sup>. La voltamperometría de onda cuadrada presenta diferentes ventajas como lo es su excelente sensibilidad y rechazo de corrientes de fondo, sus aplicaciones incluyen el estudio de cinética de los electrodos, determinación de algunas especies a niveles de trazas y su uso con detección electroquímica en HPLC (cromatografía líquida de alto desempeño) <sup>(21)</sup>.

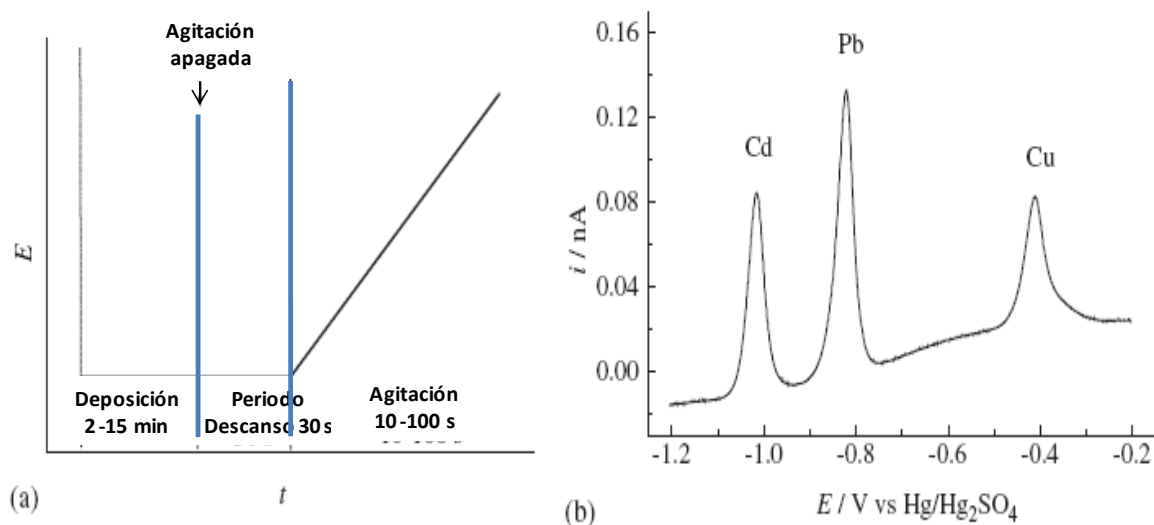
1.1.3.5 Técnicas de pre-concentración voltamperométricas: Este tipo de técnicas voltamperométricas llamadas también procedimiento combinado de multiestados son usadas en la determinación cuantitativa y detección en particular de metales o complejos metálicos, especialmente metales pesados en agua. Las técnicas consisten usualmente de una pre-concentración de los metales en la superficie del electrodo, seguida de un barrido de potencial (método voltamperométrico) con el fin de disolver las especies pre-concentradas de interés, realizando la cuantificación de las mismas. Dependiendo de la naturaleza del analito, diferentes modos de análisis de pre concentración son usados, la



más común es la voltamperometría de pre-concentración Anódica (ASV). Durante décadas se utilizó la pre-concentración de especies metálicas en electrodos de gota o de película de mercurio. Sin embargo, este tipo de electrodos tienen la desventaja de ser inestables mecánicamente durante varios pasos del proceso de medición, además de su elevada toxicidad, por lo que son menos apropiados que los sensores de estado sólido en las aplicaciones de rutina. Los electrodos sólidos son usualmente sensibles, compactos, de bajo costo, de fácil construcción y requieren de un pre-tratamiento mínimo (o ninguno) previo al análisis. Las técnicas de pre-concentración tienen más bajo el límite de detección que cualquiera de las técnicas electroquímicas usadas comúnmente, además la preparación de la muestra es mínima, la sensibilidad y la selectividad son excelentes <sup>(4,20,21,24)</sup>. Su procedimiento consiste principalmente de tres pasos:

*Etapa de preconcentración o acumulación:* Esta etapa ofrece diferentes modalidades para la pre-concentración del analito sobre el electrodo de trabajo, que se pueden resumir en dos: por vía electrolítica (con o sin estímulo de potencial) y por vía adsorptiva, es decir, por motivaciones electrostáticas pero sin que se produzca transferencia de electrones en una solución agitada. Gracias a esta etapa se logra concentrar la especie en un volumen mucho más reducido, comparado con el volumen de la solución; es decir, la concentración del analito es mucho mayor en la superficie del electrodo que en el seno de la solución. Para conseguir resultados reproducibles es necesario controlar perfectamente los parámetros hidrodinámicos (tiempo de pre-concentración, agitación, temperatura, área del electrodo y potencial inicial aplicado). Esta técnica se puede usar tanto con electrodo de gota de mercurio suspendida, así como con ciertos electrodos sólidos, Figura 15 <sup>(8)</sup>.

La pre-concentración conlleva a un nuevo incremento de sensibilidad de otros 2 o 3 órdenes de magnitud, por lo que es factible operar con concentraciones de analito  $10^{-10}$  M o incluso inferiores; sensibilidades que son comparables, por lo tanto, a las de otras técnicas no electro-analíticas caracterizadas por su gran sensibilidad <sup>(8)</sup>.

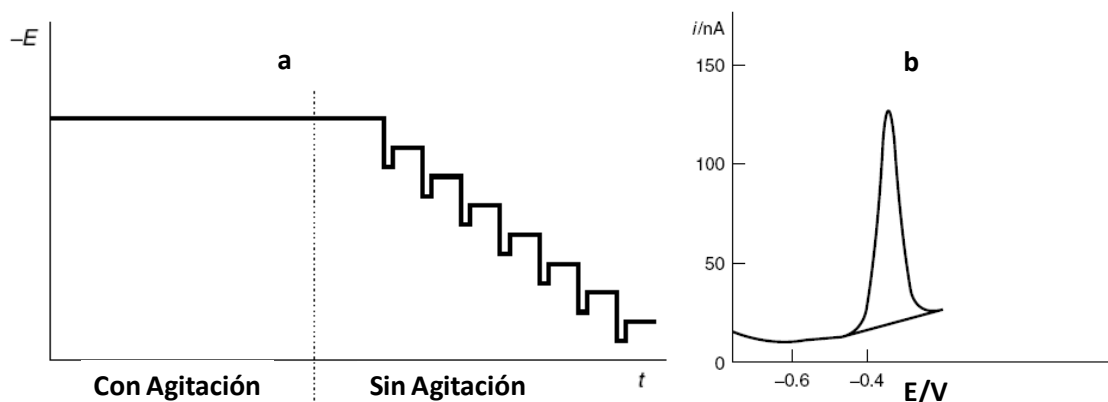


**Figura 15. (a) Señal de excitación para un experimento típico de ASV (b) Análisis de una re-disolución anódica llevada a cabo con un LSV, en una solución 0.1 M  $NaClO_4$  conteniendo 0.2 mM  $Cu(II)$ , 0.25 mM  $Pb(II)$  y 0.25 mM  $Cd(II)$ .**

Etapa de reposo: Después de un tiempo perfectamente medido, se detiene la electrolisis y la agitación, pero se mantiene constante el potencial inicial. Durante este tiempo se consigue homogenizar la sustancia sobre el electrodo y recuperar el régimen de difusión <sup>(8)</sup>.

Etapa de redisolución: Durante esta fase se determina el analito depositado con un procedimiento voltamperométrico, mediante redisolución del mismo por aplicación de un barrido de potencial en sentido contrario al inicial. Este barrido puede realizarse por diversas técnicas (por ejemplo, pulso diferencial, onda cuadrada, barrido lineal o escalera), las más usadas comúnmente son el pulso diferencial y la onda cuadrada, debido a las ventajas enumeradas en 1.1.3.4; sin embargo, la técnica de onda cuadrada tiene ventajas adicionales como una mayor velocidad de barrido y un incremento en la sensibilidad en comparación con la de pulso diferencial. Estas técnicas voltamperométricas de redisolución o pre-concentración se pueden clasificar según la naturaleza de los procesos de acumulación y redisolución en voltamperometría de redisolución anódica y catódica, análisis de redisolución potenciométrico ó voltamperometría de redisolución adsortiva <sup>(8,21,24)</sup>. A continuación se describirá la voltamperometría de redisolución anódica, esta técnica es la utiliza en esta investigación para detectar  $Cd(II)$  y  $Pb(II)$ .

**1.1.3.5.1 Voltamperometría de redisolución anódica:** La voltamperometría es hoy en día ampliamente reconocida como una herramienta poderosa para el análisis de iones metálicos y ciertos componentes orgánicos en soluciones. Ella ofrece un excelente límite de detección, por debajo de  $10^{-11}$  a  $10^{-12}$  M para ciertos metales, junto con la selectividad de especies inherentes. La etapa de acumulación abarca la reducción de los cationes metálicos a un potencial constante por varios minutos, principalmente asistidos por convección formando de esta forma una amalgama o aleación (electrodos de mercurio y bismuto). La concentración resultante, del elemento a detectar en el electrodo es substancialmente mayor que en la solución analizada debido a que el volumen del electrodo es mucho más pequeño en comparación con el volumen de solución <sup>(19,24)</sup>.



**Figura 16. Voltamperometría de redisolución anódica para determinación de Pb (II) en HMDE con DPV (a) Señal de excitación (b) Curva de respuesta**

Después de finalizar la agitación, el potencial se cambia a un potencial mas positivo por medio de una voltamperometría de barrido lineal (Figura 15), de pulso diferencial (Figura 16) o de onda cuadrada descritos anteriormente, lo que genera la oxidación del metal en la amalgama, regresándolo nuevamente a la solución y registrando un pico de corriente debido a este proceso, Figura 15b y 16b. La altura del pico refleja la concentración del material detectado en el electrodo, que a su vez es proporcional a la cantidad de material disuelto en la solución, siempre y cuando se mantengan los parámetros experimentales apropiados tales como el área del electrodo, tiempo y potencial de pre-concentración, tiempo y potencial de depósito, condiciones de agitación, temperatura, etc. El tiempo de acumulación necesario depende de la concentración del analito y puede alcanzar los 20

minutos a un nivel de  $10^{-9}$  mol dm<sup>-3</sup>. Con esta técnica, ASV, se detectan alrededor de 15 metales que forman amalgamas o aleación dependiendo del electrodo, incluyendo Tl, Cd, Zn, Cu, Bi, In y Ga. El análisis de trazas de otros iones metálicos (Hg, Au, As, Se) puede ser realizado después de ser depositado electrolíticamente como una capa de metal en electrodos sólidos hechos de carbono u oro <sup>(19,24)</sup>.

## **1.2. Técnicas de Depósito**

Las técnicas de elaboración de películas delgadas generalmente utilizadas en los laboratorios parten de la fase vapor, basándose en los depósitos químicos “Chemical Vapour Deposition –CVD” donde el recubrimiento se genera a partir de reacciones químicas entre los gases precursores o los depósitos físicos “Physical Vapour Deposition – PVD” donde el recubrimiento se forma por bombardeo o pulverización de un blanco sólido. En ambos casos, las técnicas están basadas en la formación de un vapor del material a ser depositado, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una película delgada. Generalmente el proceso se realiza en vacío o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire. A continuación se describe la técnica de pulverización catódica –Sputtering en general, así como una de sus divisiones como lo es la pulverización catódica con campos magnéticos –Magnetron Sputtering, técnica con la cual se realizaron los depósitos de bismuto en esta investigación <sup>(25,26)</sup>.

### **1.2.1 Bombardeo o pulverización catódica (Sputtering)**

Esta técnica es una de las más usadas para el crecimiento de películas delgadas y recubrimientos, su popularidad se deriva de su proceso físico relativamente sencillo, de la versatilidad de la técnica y de su flexibilidad; su uso está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores, de sistemas de almacenamiento de información, de autos, de cristales; así como en otras situaciones más específicas como por ejemplo, en la fabricación de sensores o sistemas ópticos. Tiene la ventaja de poder utilizarse con materiales que, debido a su alto punto de fusión, se evaporan con dificultad o no se evaporan mediante otras técnicas. En forma general, el proceso de Sputtering consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo polarizado negativamente, debido al intercambio de

momento con iones que bombardean los átomos de la superficie, y que van a ser depositados en un sustrato <sup>(24,27)</sup>.

El proceso tiene lugar en una cámara de vacío para evitar contaminación, en donde encontramos un plasma formado por gas inerte para procesos de pulverización catódica convencional o acompañado de un gas reactivo (oxígeno, nitrógeno) para procesos de pulverización catódica reactiva. Estos gases son ionizados por un fuerte campo eléctrico, aplicado entre el blanco (cátodo) y el resto de la cámara (ánodo), la presión óptima del proceso depende del sistema con que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre medio de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga; cuanto menor sea la presión, mayor es el recorrido libre medio, por lo tanto, mayor es la energía con la que los átomos alcanzan el blanco y el sustrato. Sin embargo, si la presión es demasiada baja no existen suficientes átomos ionizados y la descarga se extingue rápidamente. Al interior tenemos el ánodo y el cátodo, este último conectado al potencial negativo es también llamado “el blanco” y es la fuente del material que se desea depositar, en la cara del cátodo que da al plasma se sitúa el material que se desea evaporar, y la otra cara del mismo se debe refrigerar con agua debido a que se disipa una gran parte de la energía de los iones incidentes en forma de calor. El sustrato donde se realiza el depósito se encuentra en el ánodo, el cual está conectado al potencial positivo <sup>(25,27,28)</sup>.

Cuando se produce la descarga eléctrica se forman iones del gas y se crea un plasma. Estos iones positivos son acelerados hacia el cátodo, al chocar transfieren su momento a los átomos del blanco, lo que eventualmente da lugar a que algunos átomos del blanco adquieran la suficiente energía para romper sus enlaces y abandonar la superficie del blanco. Salen expedidos del blanco con suficiente energía cinética para viajar a través del vacío, alcanzar el sustrato y condensarse sobre él. El bombardeo de iones no solo produce el efecto de pulverización del blanco, sino también emisión de radiación, emisión de iones y electrones secundarios, parte de estos últimos se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. Los electrones secundarios una vez en el plasma tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante procesos de ionización por

impacto con los átomos del gas, y compensan a su vez la pérdida de carga producida por colisiones de las especies cargadas con la cámara y el ánodo. <sup>(27,280)</sup>.

1.2.1.1 Bombardeo o pulverización catódica D.C. (Sputtering D.C.): También conocido como Sputtering diodo o catódico. El Sputtering D.C. es el más sencillo de todos. El equipo para llevar a cabo esta técnica está constituido por un par de electrodos planos (cátodo y ánodo) colocados en el interior de una cámara de vacío y una fuente externa de potencial de alto voltaje dando origen a la descarga tipo diodo DC. De ahí que un campo eléctrico este siempre presente dentro de la cámara, figura 17, la técnica está limitada a blancos conductores eléctricos. Dentro de la nube del plasma, cuando un electrón se encuentra cerca del cátodo, debido a colisiones con algún átomo o partícula, es fuertemente repelido y por lo tanto acelerado, alcanzando la máxima velocidad en nanosegundos con dirección hacia el ánodo. En el proceso, el electrón tomara suficiente energía para ionizar a los átomos del gas neutro presente en la cámara. Al colisionar el electrón generará un ion y otro electrón, los cuales por efecto del campo eléctrico serán acelerados de acuerdo a su carga; el ion viajará con dirección al cátodo es decir, el blanco y el electrón viajará con dirección al ánodo. En consecuencia se produce una nueva ionización dentro de las condiciones de densidad apropiadas <sup>(25,26,27)</sup>.

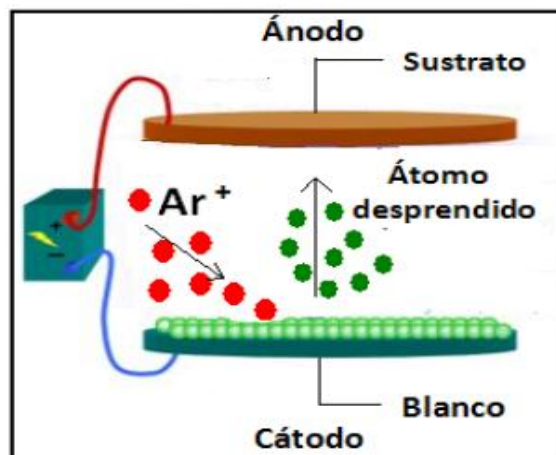


Figura 17. Proceso de sputtering diodo.

Los iones acelerados hacia el cátodo colisionan con éste, con una energía cinética muy alta, lo cual provoca la emisión de átomos con energías suficientes para ser expulsados y viajar hasta el sustrato, pero no tan altas para causar daños en la película creciente. En este fenómeno se generan también electrones secundarios, los cuales provocan que la ionización continúe y así el proceso llegue a cierto equilibrio. Dicho equilibrio se logra cuando el número de electrones creados es suficiente para producir un número de iones de igual cantidad; cuando existe igualdad entre el número de electrones y de iones, el plasma se mantiene constante, es decir que la descarga se auto-sostiene <sup>(26)</sup>.

Los átomos desprendidos del blanco no viajan en una sola dirección, sino que lo hacen en todas direcciones. Por tal razón solo algunos átomos del blanco llegan al sustrato, que está situado dentro de la cámara de vacío sobre un porta sustrato, esto da lugar al crecimiento de la película por condensación de átomos, la cual puede ocurrir siguiendo diferentes mecanismos; formación de islas (Volmer-Weber) o capas atómicas (Frank-Van der Merwe) o mezcla de estas dos (Stranski-Krastanov), (Libro Thin-Film Deposition, Principles & Practice, Donald L. Smith).

1.2.1.1 Magnetron sputtering: La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones ya que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Para aumentar la tasa de depósito es necesario aumentar la ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga, Figura 18. De esta forma, los electrones secundarios quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas y los electrones) aumentando la corriente iónica, y en consecuencia aumentando la tasa de depósito. El campo magnético está creado por imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo. Uno de los principales inconvenientes de esta configuración es que el sistema del blanco se aprovecha poco debido al confinamiento del plasma en una región concreta del espacio, lo cual provoca un ataque desigual de la superficie del blanco “más intenso donde

las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo”. Esto da lugar a una muesca característica en la zona que es más atacada <sup>(27,28)</sup>.

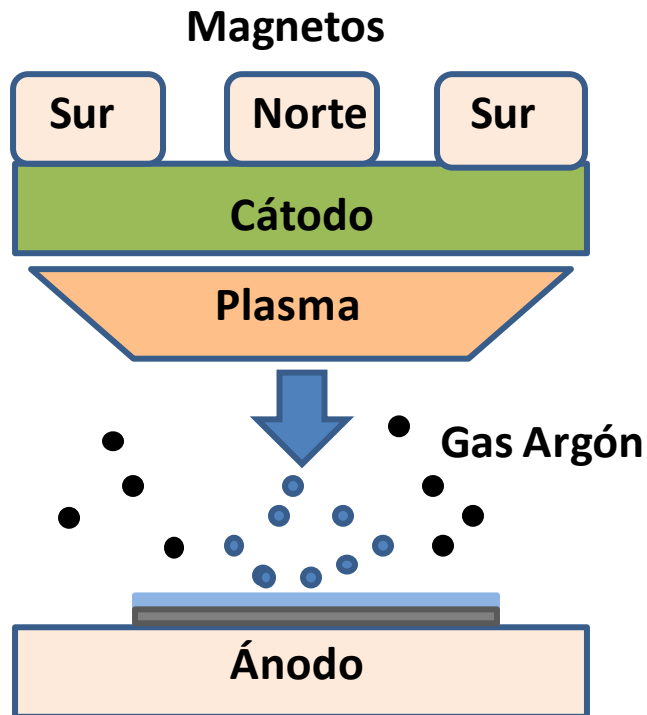


Figura 18. Magnetron sputtering

### ***1.3 Técnicas de Caracterización***

#### **1.3.1 Difracción de rayos X**

Los rayos X son radiación electromagnética de energías de 1 a 100 keV, que poseen una pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos, por lo cual puede interactuar con ellos de diferentes formas. Cuando el haz de rayos X incide en el material, una parte se dispersa en todas direcciones a causa de su interacción con los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto, la otra parte genera la difracción de rayos X. Esta técnica de caracterización no destructiva es utilizada para determinar las fases presentes, la proporción relativa de las mismas, su orientación cristalina (textura cristalina), tamaño de grano y micro-deformaciones en el material. La ley de Bragg, nos dice que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina se difractan cuando se cumple la ecuación 18, donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X,  $\theta$  es el



ángulo de difracción (Medido con respecto a la normal),  $d$  es la separación entre planos y  $n$  es el orden de difracción. Las direcciones de los rayos reflejados están determinadas completamente por la geometría de la red que a su vez depende de la orientación y espaciamiento de los planos cristalinos, Figura 19 <sup>(29)</sup> y la difracción se obtiene cuando se cumple la Ley de Bragg.

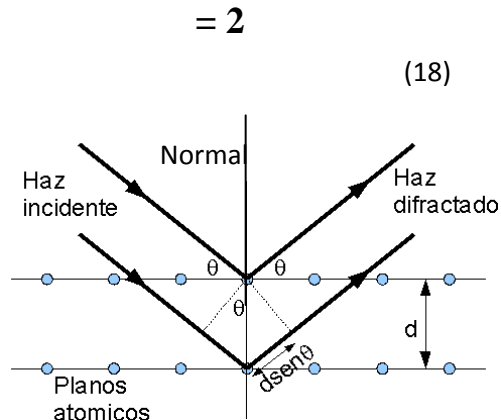


Figura 19. Difracción de Rayos X

### 1.3.2 Microscopia electrónica de barrido SEM

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas más usada para examinar la topografía de muestras sólidas a escala microscópica por medio del escaneo de la superficie del material con un haz de electrones. Esta técnica es similar a la microscopia confocal óptica, pero con mucha mayor resolución y mayor profundidad de campo. Una imagen de SEM es formada por los electrones secundarios que son emitidos de una muestra que ha sido bombardeada por un haz de electrones incidentes, el cual es barrido sobre un área específica. Quizás la más importante característica de un SEM es la apariencia en tres dimensiones de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo. Además, en un sistema SEM es posible obtener información química o composición de las muestras gracias a la adición del espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS) <sup>(30)</sup>.

Un microscopio electrónico de barrido consiste de un cañón de electrones y una serie de lentes y aperturas electromagnéticas, Figura 20. En un SEM, los electrones son generados típicamente por un filamento debido a emisión termoiónica o por emisión de campo, el haz de electrones es acelerado y luego enfocado por los lentes electromagnéticos para formar

una sonda fina para el escaneo de la superficie. El voltaje de aceleración está en el rango de 1-40 kV <sup>(30)</sup>.

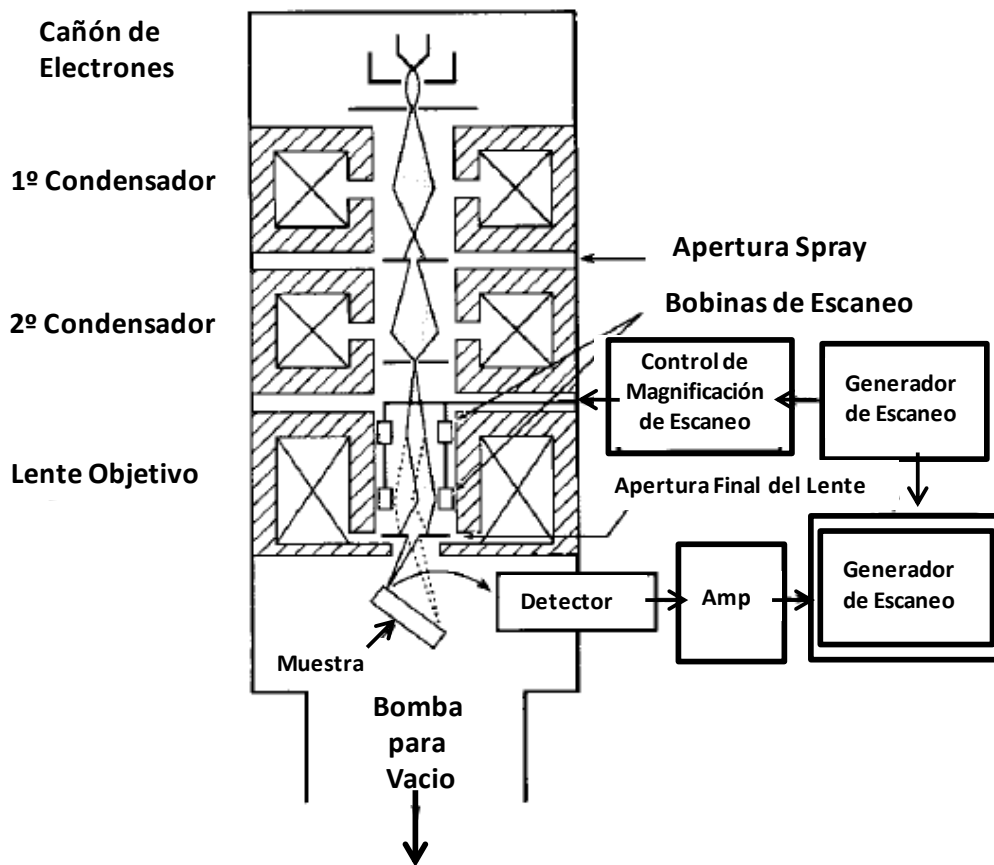


Figura 20. Estructura de un microscopio electrónico de barrido

### 1.3.3 Espectroscopía RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química-estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando cambios ligeros de frecuencia con respecto a la señal incidente. La luz dispersada es detectada y los cambios en la frecuencia están asociados a los modos de vibración permitidos en el sólido y por lo tanto a los enlaces y la estructura del material. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial.

## CAPITULO 2. ANTECEDENTES

### *2.1 Generalidades*

En este capítulo se describen los antecedentes bibliográficos referentes al desarrollo de electrodos en estado sólido para la detección de metales pesados utilizando ASV. Las voltamperometrías de redisolución han sido consideradas como una familia de técnicas electro-analíticas muy sensibles y útiles para la determinación a nivel de trazas de muchos metales en muestras de origen ambiental, clínica e industrial, así como de componentes orgánicos<sup>(10,22)</sup>; su extraordinaria sensibilidad es atribuida como se mencionó en el capítulo anterior a su efectivo paso de pre-concentración “la pre-concentración conlleva un nuevo incremento de sensibilidad de 2 o 3 órdenes de magnitud”, junto con los avances de las medidas electroquímicas del analito acumulado<sup>(8)</sup>. Una gran variedad de diferentes materiales han sido sugeridos y explorados para producir electrodos de trabajo tales como metales nobles (Ej. Pt, Pd, Au, Ag), otros metales (Ej. Ru, Cu, Co, Ni, Pb, Al), algunos electrodos basados en carbono u óxidos metálicos avanzados<sup>(21)</sup>, pero es el mercurio, en la forma de electrodo de gota de mercurio (HMDE) o de electrodo de capa de mercurio (MFE) el material más común en electroanálisis. Sin embargo, el incremento del riesgo asociado con su uso, manipulación y eliminación de desechos debido a su toxicidad; generó diferentes investigaciones para superar estos inconvenientes, es así como alrededor del año 2000 fueron introducidos los electrodos BiFEs (Bismuth Film Electrodes) consistentes de una capa de bismuto depositada en un sustrato adecuado<sup>(10,22)</sup>, se han utilizado diferentes materiales como sustrato tales como electrodos de carbono, carbono vidrioso, fibras de carbono, pasta de carbono, grafito, grafito con cera impregnada, oro, platino, etc<sup>(11,15)</sup>. Estos electrodos de bismuto son una promesa para sustituir los electrodos de mercurio en voltamperometría de redisolución, ya que además de su baja toxicidad, se ha demostrado que los BiFEs tienen propiedades electro-analíticas similares a la de los electrodos de mercurio tales como su amplia ventana de potencial; además de su habilidad para formar

aleaciones con diferentes metales, su parcial insensibilidad al oxígeno disuelto, sus señales bien definidas y su preparación simple <sup>(10)</sup>.

Durante los últimos años, diferentes tipos de electrodos de bismuto y bismuto modificado han sido desarrollados mostrando un comportamiento comparable a los MFEs en ASV, los métodos reportados para preparar electrodos con una superficie activa de bismuto han sido tanto por modificación del volumen de la superficie de un electrodo sólido con bismuto metálico, por mezclas de polvos de bismuto u óxidos de bismuto y carbono <sup>(17,31)</sup>, por evaporación térmica <sup>(32)</sup>, por pulverización catódica “sputtering” <sup>(12,22)</sup> y por electrodepósitos de compuesto de Bi (III) tanto ex situ <sup>(11,13,35,36,37,38)</sup> como in situ <sup>(9,11,16,18,36,37,38,39,40)</sup> en un material conductor. El método más ampliamente usado para la preparación de BiFEs es por medio electroquímico que se lleva a cabo potencioestáticamente (in situ o ex situ) y ocasionalmente galvanostáticamente, por un potencial cíclico o por una amperometría de pulso. Sin embargo los depósitos por medios electroquímicos envuelven el uso de sales de Bi (III), lo cual complica los procedimientos experimentales y requiere de un sustrato conductor <sup>(10,22)</sup>.

## ***2.2 Electrodos de Bismuto por Sputtering***

Un nuevo método ha sido introducido para la formación de BiFE, ello mediante tecnología de capas delgadas que se preparan por bombardeo o pulverización catódica (Sputtering) de bismuto sobre sustratos de silicio, a este último inicialmente se le hace un tratamiento para cubrirlo de una capa de SiO<sub>2</sub>, mejorando la adhesión de la capa de bismuto y generando un aislamiento eléctrico del bismuto metálico con el sustrato semiconductor. La delimitación del área activa del sensor se ha realizado por medio de resinas epóxicas, así como por fotolitografía. La aplicación de tales capas delgadas utilizadas para la fabricación de BiFEs ofrece algunas ventajas diferentes comparadas con los depósitos tradicionales de galvanoplastia como son <sup>(10,12,22)</sup>:

1. Se simplifica el procedimiento experimental al evitar las sales de Bi (III).
2. No es necesario un sustrato conductor.

3. La morfología superficial, el espesor del depósito, así como la geometría del área activa del electrodo pueden ser exactamente definidas. Los parámetros de depósito son fácilmente controlados obteniéndose una alta reproducibilidad de la superficie en contraste con el galvanizado donde la calidad del depósito de bismuto es fuertemente dependiente de las condiciones experimentales y el tipo de sustrato.
4. El uso de tecnología de capas delgadas ofrece ventajas potenciales para la producción en masa de dispositivos desechables y económicos.

### 2.3 Datos Obtenidos en Otras Investigaciones

Uno de los primeros puntos que se aborda para la caracterización electroquímica de los electrodos de bismuto, es determinar su ventana de potencial. La ventana de potencial es aquella región en el voltamperograma donde la corriente no presenta variación al aumentar el voltaje. Varias de las publicaciones reportan el estudio del comportamiento de la ventana de potencial realizando pruebas de barrido lineal “potencio-dinámicas” a diferentes pH<sup>(12,13,14,22)</sup>. En los estudios realizados se pueden observar un desplazamiento de la ventana de potencial hacia valores más negativos de potencial al aumentar el pH, Tabla 1a y Tabla 1b<sup>(12,13,14,22)</sup>, en los voltamperogramas mostrados en estas tablas podemos observar como a potenciales más negativos ocurre la reducción de iones hidrógeno, mientras que a potenciales más positivos sucede la oxidación del bismuto. Los medios fuertemente ácidos son evitados con el fin de prevenir el exceso de evolución de hidrógeno que puede llegar a interferir con el proceso de depósito de la especie a detectar, los medios alcalinos también deben ser evitados debido a que limita el rango anódico, lo cual puede causar dificultades en la determinación del Pb (II)<sup>(22)</sup>.

Una de las técnicas voltamperométricas utilizada para este tipo de estudio con electrodos de bismuto y con la que se realiza el trabajo de esta tesis, es la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV de sus siglas en inglés Square Wave Anodic Stripping Voltammetry). Algunas investigaciones y parámetros con los que se han realizado este tipo de pruebas se presentan en la tabla 2. Uno de los primeros parámetros con que se inicia el estudio de este tipo de electrodos sólidos, es la curva de calibración junto con sus coeficientes de correlación, la cual puede ser presentada de dos formas

diferentes. En la primera, la curva de calibración se presenta en un gráfico corriente vs concentración <sup>(10,19,24,36,39,40,41,42,43,44)</sup>, y se utiliza cuando el voltamperograma presenta una señal definida como respuesta al elemento detectado, recuadro Figura 21. La segunda forma se utiliza cuando la respuesta generada tiene una forma ancha y/o asimétrica, entonces la curva de calibración se representa como el área bajo la curva, reportada en unidades arbitrarias, vs. Concentración <sup>(33)</sup>, recuadro Figura 22.

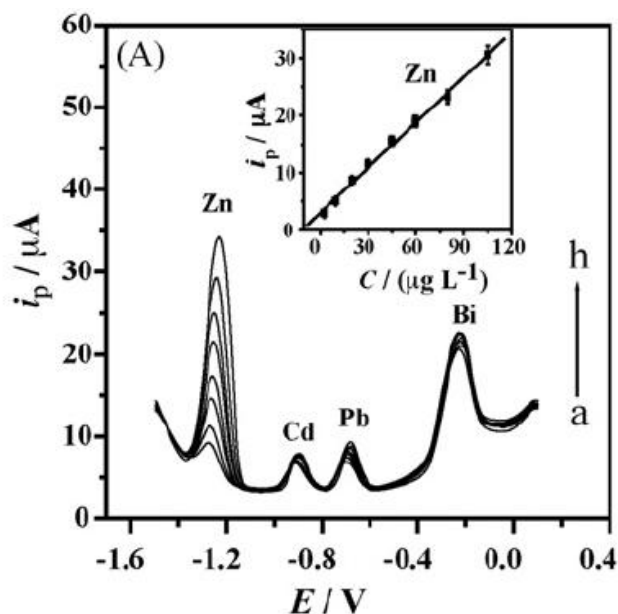


Figura 21. DPASV con electrodo de bismuto modificado para Bi (III) 1.5 ppm, Cd (II) y Pb (II) 10 ppb, Zn(II) 2.5 a 105 ppb <sup>(40)</sup>

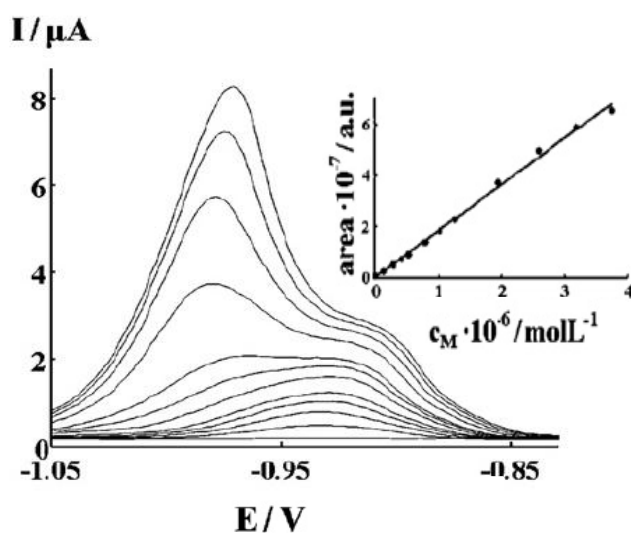


Figura 22. DPASV con electrodo de bismuto para detectar Cd (II) <sup>(33)</sup>

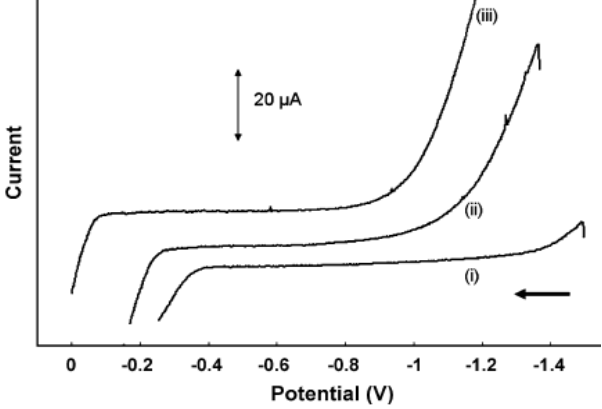
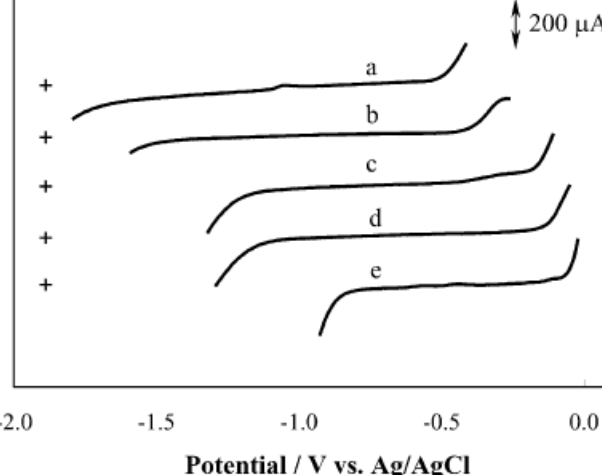
Referencia	Solución	Voltamperogramas
22	i. 0.1 M HNO <sub>3</sub> pH 1 ii. 0.1 M buffer de acetato pH 4.5 iii. 0.1 M buffer de amonio (pH 1)	
14	a. 0.1 M hidróxido de sodio, pH 12.98 b. 0.1 M acetato de sodio, pH 7.99 c. 0.1 M buffer de acetato, pH 5.00 d. 0.07 M acetato de sodio + 0.03 M ácido clorhídrico, pH 2.95 e. 0.1 M ácido clorhídrico, pH 1.08	

Tabla 1a. Determinación de la ventana de potencial para electrodos de bismuto a diferentes pH en algunas investigaciones

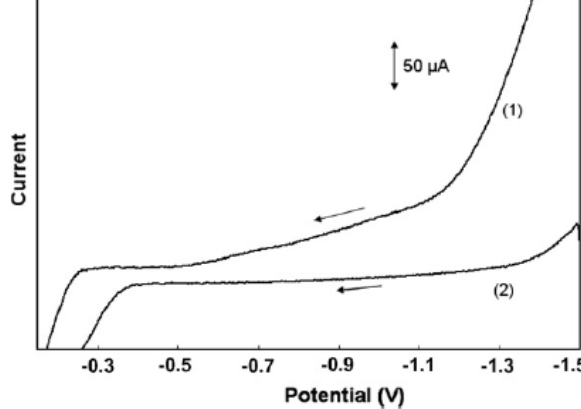
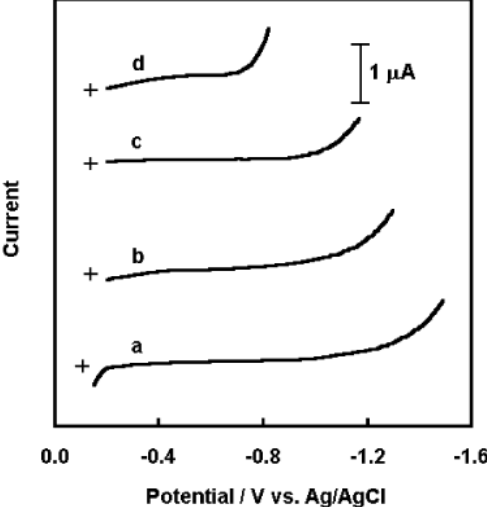
Referencia	Solución	Voltamperogramas
12	1. 0.1 M buffer de acetato, pH 4.5 2. 0.1 M buffer de amonio pH 9.2	
13	a. 0.1 M amonio/ cloruro de amonio, pH 9.7. b. 0.1 M buffer de fosfato, pH 7.3. c. buffer de acetato, pH 4.0 d. 0.1 M de HCl, pH 1.1	

Tabla 1b. Determinación de la ventana de potencial para electrodos de bismuto a diferentes pH en algunas investigaciones



Referencia	Técnica	Solución	Metal Sensado - Concentración	Parámetros voltamperométricos
22	SWASV	0.1 M buffer de Acetato pH 4.5	Pb (II) y Cd (II). Nueve sucesivas adiciones de $5 \mu\text{g l}^{-1}$ de Pb (II) y $10 \mu\text{g l}^{-1}$ de Cd (II)	Potencial de Pre-concentración: -1.2V Tiempo de Pre-concentración: 120 s Tiempo de Equilibrio: 10 s Barrido de Potencial: -1.2 a -0.3 V Tiempo de Limpieza: 20 s Voltaje de Limpieza: -0.30V
10	SWASV	1 M buffer de Acetato pH 4.5	Tl (I). Ocho adiciones sucesivas de $10 \mu\text{g l}^{-1}$ de Tl (I)	Potencial de Pre-concentración: -1.2V Tiempo de Equilibrio: 10 s Barrido de Potencial: -1.2 a -0.4 V Tiempo de Limpieza: 10 s Voltaje de Limpieza: -1.35V
12	SWASV	0.1 M buffer de Acetato pH 4.5	Pb (II) y Cd (II). Cinco sucesivas adiciones de $25 \mu\text{g l}^{-1}$ de Pb (II) y Cd (II)	Potencial de Pre-concentración: -1.2V Tiempo de Pre-concentración: 60 s Barrido de Potencial: -1.2 a -0.3 V Tiempo de Limpieza: 10 s Voltaje de Limpieza: -0.30V
15	SWASV	0.2 M buffer de Acetato pH 4.5	50, 100, 150 ppb Pb (II) + Cd(II)	Potencial de Pre-concentración: -1.0V Tiempo de Pre-concentración: 60 s

**Tabla 2. Estudios de electrodos de bismuto con voltamperometría SWASV**

En este último caso, particularmente para señales asimétricas, el área bajo la curva puede obtenerse por medio de la deconvolución en sus curvas constituyentes, como se observa en el recuadro de la figura 23, donde la señal generada por Zn (II) en el voltamperograma ha sido estudiada como una doble señal convolucionada <sup>(33)</sup>. Otros parámetros relevantes son el límite de detección, el cual está designado como tres veces la desviación estándar de la línea base de la curva de calibración, la región de linealidad de la señal y la reproducibilidad, la cual es estimada como la desviación estándar relativa para una cantidad  $n$  de pruebas realizadas a un mismo electrodo bajo los mismos parámetros <sup>(9)</sup>, Tabla 3 y 4.

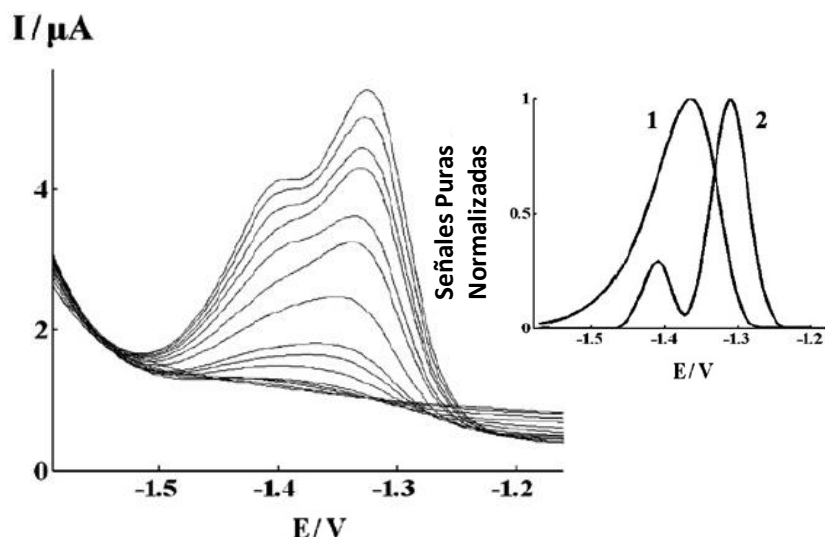


Figura 23. DPASV con electrodo de bismuto para detectar Zn (II) <sup>(33)</sup>

Referencia	Electrodo	Reproducibilidad	$n$	Concentración
22	Bismuto por sputtering	3.7 % Cd y 4.4% Pb	15	20 ppb Cd (II) y Pb (II)
9	Zeolita modificada con bismuto dopado con pasta de carbono	3.1 % Cd y 2.3% Pb	12	20 ppb Cd (II) y Pb (II)
15	Pasta de carbono modificado con polvo de bismuto	5.6 % Cd y 6.0% Pb	12	20 ppb Cd (II) y Pb (II)
12	Bismuto por sputtering	6.2 % Cd y 4.3% Pb	8	25 ppb Cd (II) y Pb (II)
34	Bismuto electro-depósito ex situ	4.8 % Cd	25	50 ppb Cd (II)
39	Bismuto electro-depósito in situ	3.3% Cd	8	20 ppb Cd (II)
40	Bismuto electro-depósito in situ	4.3 % Cd y 3.73% Pb	6	20 ppb Cd (II) y Pb (II)

Tabla 3. Reproducibilidad en diferentes investigaciones -Electrodos de bismuto

Referencia	Electrodo	Rango Lineal ppb	Límite de detección	R <sup>2</sup>
22	Bismuto por sputtering	5 - 45 ppb Cd(II), 10 - 90 ppb Pb(II)	1 ppb Cd(II) y 0.5 ppb Pb(II)	0.996 Cd(II) 0.994 Pb(II)
9	Zeolita modificada con bismuto dopado con pasta de carbono	1.0 - 20.0 ppb Cd(II) y Pb (II)	0.08 ppb Cd(II) y 0.10 ppb Pb(II)	0.9936 Cd(II) -0.9983 Pb(II)
15	Pasta de carbono modificado con polvo de bismuto	10 - 100 ppb Cd(II) +Pb(II)	1.2 ppb Cd(II) y 0.9 ppb Pb(II)	0.998 -Cd(II) y Pb(II)
12	Bismuto por sputtering	0 - 125 ppb Cd(II) y Pb(II)	5 ppb Cd(II) y 3ppb Pb(II)	0.997 Cd(II) y 0.998 Pb(II)
34	Bismuto electro-depósito ex situ	100 - 400 ppb Cd(II) y Pb(II)	11 ppb Cd(II) y 18 ppb Pb(II)	0.9978 Cd(II) 0.9963 Pb(II)
37	Bismuto electro-depósito in situ	0 - 100 ppb Cd(II) y Pb(II)	-----	0.982 Cd(II) y 0.988 Pb(II)
39	Bismuto electro-depósito in situ	0.5 - 55 ppb Cd(II)	0.32 ppb Cd(II)	0.9994 Cd(II)
42	Pasta de polvo de bismuto y carbono vítreo	0 -100 Cd(II) y Pb(II)	0.49 ppb Cd(II) y 0.41 ppb Pb(II)	0.998 Cd(II) y 0.999 Pb(II)
40	Bismuto electro-depósito in situ	1 -110 ppb Cd(II), 3 - 130 ppb Pb(II)	0.63 ppb Cd(II) y 0.80 ppb Pb(II)	0.9948 Cd(II) y 0.9982Pb(II)

**Tabla No. 4. Límite de detección y coeficiente de correlación R para electrodos de bismuto en diferentes investigaciones**

## **CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### ***3.1 Equipos***

Sistema de alto vacío (Bomba Mecánica y Bomba turbomolecular) con un Magnetrón sputtering acoplado a una cámara en forma de cruz de 6 pulgadas de diámetro, ensamblado por el grupo PlasNamat.

Potenciostato PCI3/400 Gamry

Perfilometro Veeco Dektak 150

Equipo de rayos X BRUKER Modelo D8 Advanced

Microscopio de Barrido Electrónico de Emisión de campo JEOL JSM -7600 F

### ***3.2 Materiales***

Blanco de 4" de diámetro y 0.125" de espesor Bismuto de una pureza de 99.999% (en el anexo 1 se presenta la hoja de análisis del blanco de bismuto por parte de Plasmaterials).

Solución reguladora de biftalato, pH 4 de color rojo -Baker.

Solución reguladora de borato, pH 10 de color azul -Baker.

Solución reguladora de fosfato, pH 7 de color amarillo -Baker.

Solución reguladora de acetato, pH 4.6 sin color -Fluka Analytical.

1 gr de Cd solución concentrada estándar para espectroscopía atómica -Fluka Analytical.

1 gr de Pb solución concentrada estándar para espectroscopía atómica de -Fluka Analytical.

Electrodo de calomel saturado

Contra-electrodo de platino

### ***3.3 Fabricación de los Electrodo de Bismuto***

Para este trabajo y por su economía, en comparación con sustratos de Silicio, se eligió el vidrio como sustrato para la fabricación de los electrodos de bismuto. La otra ventaja del vidrio es que al ser aislante, se implican los pasos en la elaboración de los electrodos, ya que no se requiere de colocar una capa aislante (típicamente un óxido de silicio crecido

térmicamente) entre el sustrato y el electrodo de bismuto. Para la realización de los depósitos de bismuto se utilizó la técnica de magnetron sputtering con corriente D.C. bajo las siguientes condiciones:

Parámetro	Valor		
Distancia Blanco-Sustrato	40 mm		
Corriente D.C. (Amperios)	0.2	0.25	0.3
Potencia (Watts)	55-60	70-75	80-88
SCCM	10		
Tiempo de depósito* (s)	300, 600, 720 y 900		
Presión Base (Torr)	Menor de $7 \times 10^{-6}$		
Presión de trabajo (Torr)	$30 \times 10^{-3}$		

Tabla 5. Parámetros para depósitos de Bismuto con magnetron sputtering D.C.

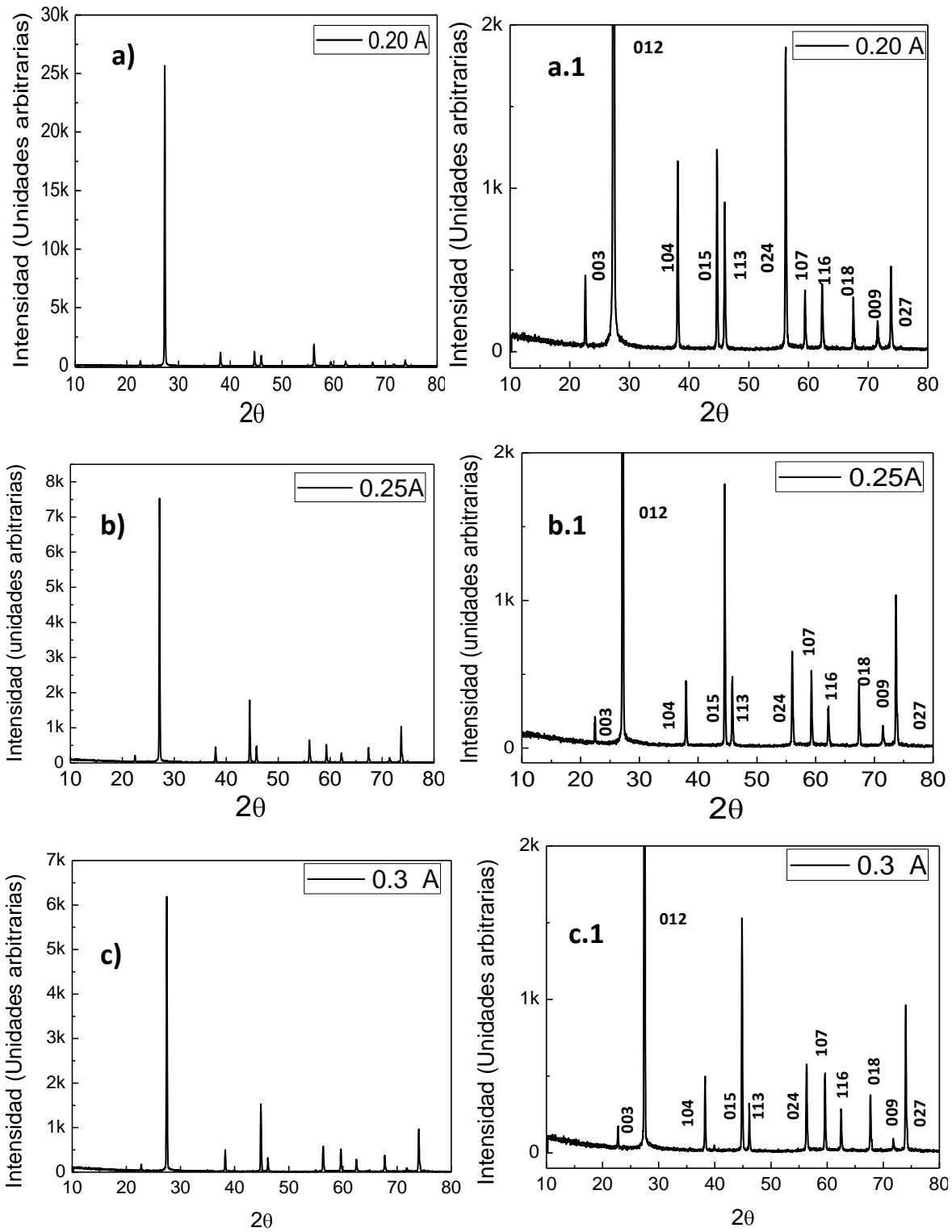
\*las muestras seleccionadas para las pruebas electroquímicas fueron depositadas a tiempos ajustados para obtener espesores similares, por lo que se utilizaron 900, 720 y 600 s para las corrientes de 0.2, 0.25 y 0.3 A, respectivamente.



Figura 24. Magnetron sputtering D.C.

### 3.4 Caracterización Física de los Electrodo de Bismuto

La estructura de los electrodos de bismuto se determinó por medio de difracción de rayos X, la Figura 25 muestra los difractogramas en función de la corriente de depósito. En todos los casos se obtuvo la estructura romboédrica estable del bismuto de acuerdo la ficha JCPDS 85-1331 (parámetros de red  $a$  y  $b$  de  $4.54700 \text{ \AA}$  y  $c$  de  $11.86160 \text{ \AA}$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  de  $90^\circ$  y  $\gamma$  de  $120^\circ$ ). Pueden observarse picos de difracción en las direcciones (003), (012), (104), (015), (113), (024), (107), (116), (018), (009), (027).



**Figura 25. Difractogramas de rayos, películas de bismuto para diferentes corrientes de depósito, a) 0.20 A, b) 0.25 A y c) 0.30 A; a.1, b.1 y c.1 difractogramas presentados hasta 2k de intensidad.**

En las figuras amplificadas (25-a1, b1 y c1) se pueden observar pequeñas diferencias en las intensidades relativas entre los picos pero que se consideran significativas para la aplicación de estudio. No se observan diferencias significativas en la estructura de las películas al variar la corriente, al menos en el intervalo estudiado.

En los resultados de RAMAN, Figura 26, se observan las vibraciones características del bismuto sin señales significativas de óxido de bismuto, como puede verse comparando las regiones donde deberían presentarse dos de las fases del óxido de bismuto. Obviamente al utilizar una técnica más sensible a las superficies, como lo es la espectroscopia de fotoelectrones (XPS), se detectó una pequeña capa de óxido nativo. Dicha capa era lo suficientemente delgada (< 10nm) como para que de forma simultánea se detectara el bismuto metálico. El análisis de estos resultados y la estimación del espesor de dicha capa se encuentran en proceso por otros miembros del grupo PlasNamat.

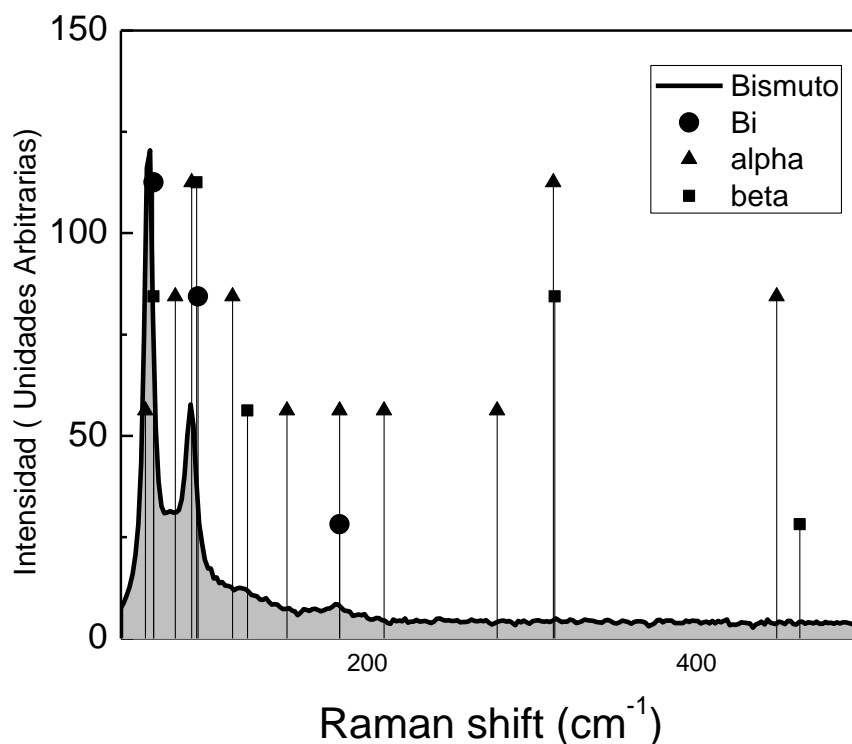


Figura 26. Resultados RAMAN -Depósito de bismuto

La topografía de las muestras antes y después de las pruebas de voltamperometrías de redisolución anódica fue realizada con el microscopio electrónico de barrido. La Figura 27 presenta la superficie no atacada de la película depositada a 0.2 A y 600 nm. Cabe

mencionar que no se observaron diferencias cuantitativas entre las topografías de los diferentes depósitos. En la Figura 27, puede observarse claramente la estructura granulada de las películas de bismuto con granos del orden de 100 a 500 nanómetros.

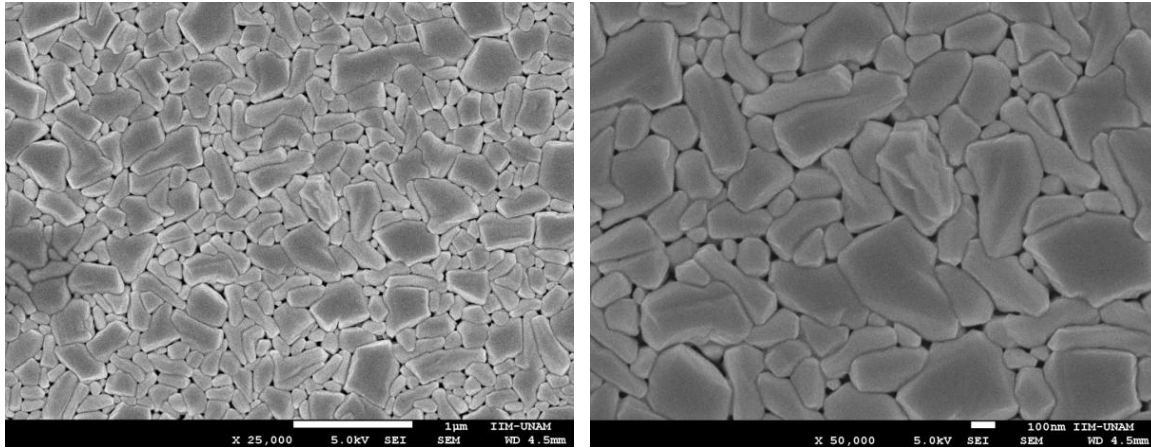


Figura 27. SEM –Deposito de bismuto por magnetron sputtering D.C.

La rugosidad y el espesor de las muestras se obtuvieron por medio de perfilometría, la cual consiste de un barrido lineal, llevado a cabo por una aguja que mantiene constante una fuerza ejercida sobre la superficie de la muestra, midiendo el desplazamiento vertical en la película (rugosidad) ó entre la película y el sustrato (espesor). Los resultados se reportan en Tabla 6 y la Figura 28 muestra un ejemplo del cálculo del espesor y de la tasa de depósito para las muestras depositadas a 0.2 Amperes. El ajuste lineal para estimar la tasa de depósito se realizó exigiendo que la recta de ajuste pasara por el origen, Figura 28 (a).

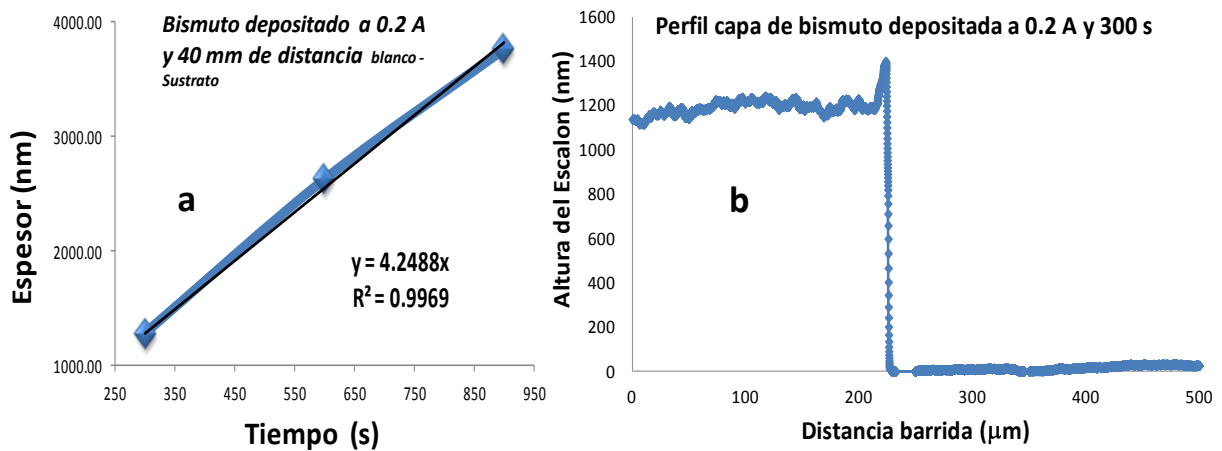


Figura 28. a) Velocidad de depósito de bismuto en magnetron sputtering D.C. b) Resultado perfilometría para un capa de bismuto depositado a 0.2 A y 300 s.



Muestra	Corriente DC de depósito (A)	Tiempo de Depósito (s)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)
1	0.2	300	6	1283
2	0.2	600	7	2629
3	0.2	900	12	3701
4	0.25	720	14	3762
5	0.3	600	9	3911

Tabla 6. Rugosidad y espesor para algunas capas de bismuto

### 3.5 Pruebas Electroquímicas

Se inició la parte electroquímica con el estudio del comportamiento de la ventana de potencial a diferentes pH para los electrodos de bismuto depositados a diferentes condiciones, ello con el fin, de posteriormente elegir las condiciones de depósito adecuadas para el electrodo y de este modo trabajar en la puesta a punto del sistema (electrodo, solución, concentración de Pb y Cd, y parámetros de la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada).

#### 3.5.1 Ventanas de potencial

La determinación de las ventanas de potencial se llevó a cabo mediante pruebas de barrido de potencial lineal "potencio-dinámicas" bajo los parámetros presentados en la Tabla 7, se realizó esta prueba a los electrodos de bismuto depositados bajo diferentes condiciones y en las cuatro diferentes soluciones con diferentes pH que se citan en la sección 3.2. No se utilizó nitrógeno, ni ninguna otra medida para desplazar el oxígeno y la prueba de barrido lineal fue realizada a temperatura ambiente (25°C). Las dimensiones del electrodo en esta parte del estudio fueron de 10 mm de ancho por 30 mm de largo, se utilizó una capa aislante para delimitar el área de prueba de 10 mm x 10 mm, figura 29.

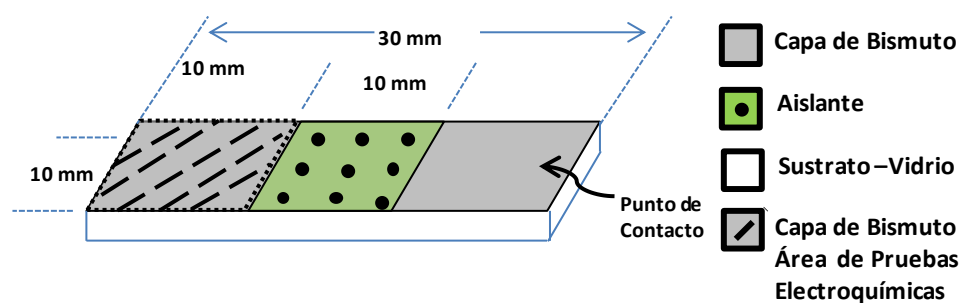


Figura 29. Dimensiones electrodo de bismuto para pruebas de barrido de potencial lineal

Parámetro	Valor
Potencial Inicial (V) Vs ECS	-1.5 V
Potencial Final (V) Vs Eoc	0.1
Velocidad de Barrido (mV/s)	50*
Periodo de Muestreo (s)	0.1
Área del Electrodo (mm <sup>2</sup> )	100

Tabla 7. Condiciones para las voltamperometrías de Barrido Lineal <sup>\*(13,16)</sup>

Se dispuso de una celda electroquímica, Figura 30 compuesta por un electrodo calomel saturado como electrodo de referencia, un contra-electrodo de platino, los electrodos de bismuto como electrodos de trabajo con las medidas y adecuaciones enunciadas anteriormente, las ventanas de potencial obtenidas para los diferentes depósitos se muestran a continuación, Figura 31 y 32.

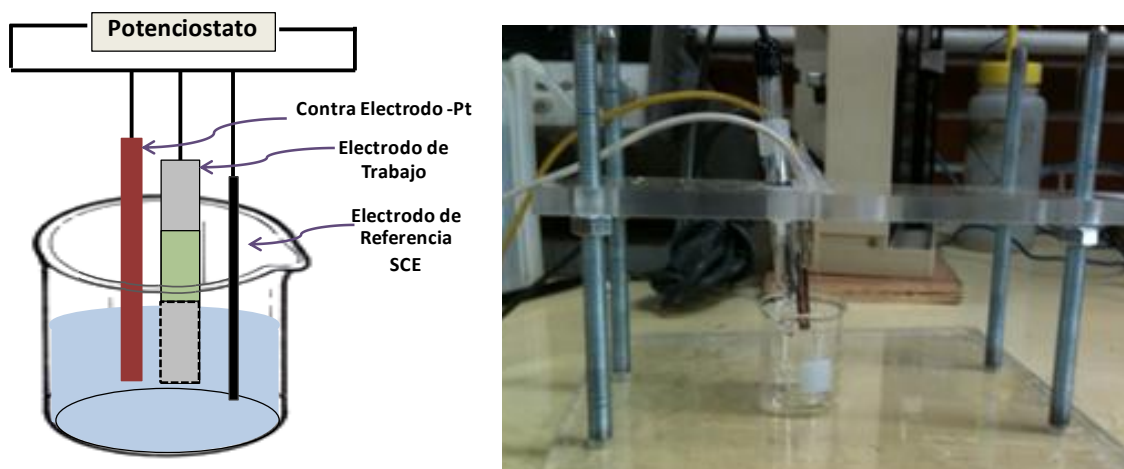


Figura 30. Celda electroquímica

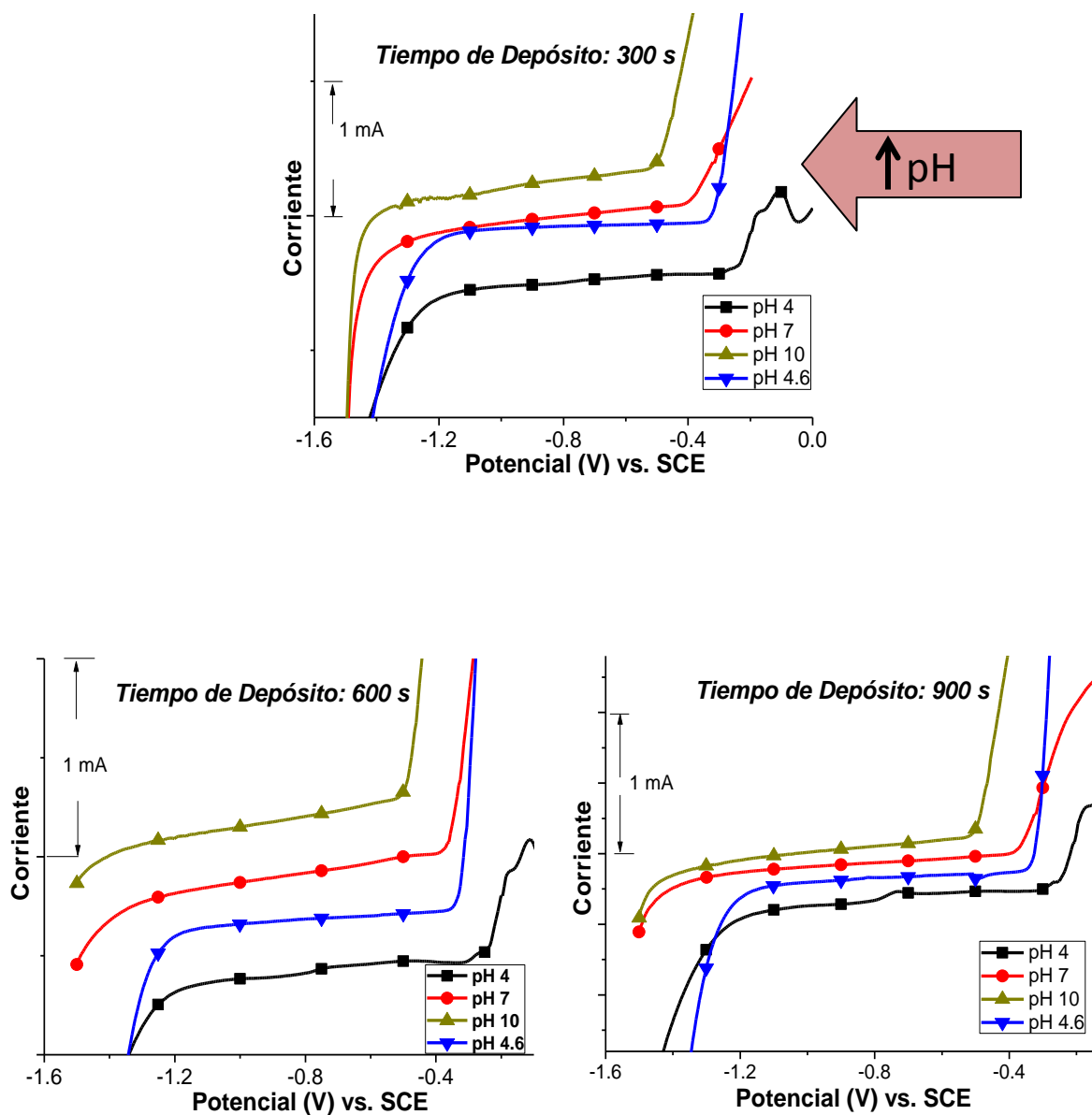


Figura 31. Pruebas potencio-dinámicas en soluciones buffer de diferentes pH con electrodos de bismuto preparados a  $i_{\text{depósito}}: 0.2 \text{ A}$ , pH a tres tiempos de depósito. (Los símbolos se agregan solo para identificación de las curvas)

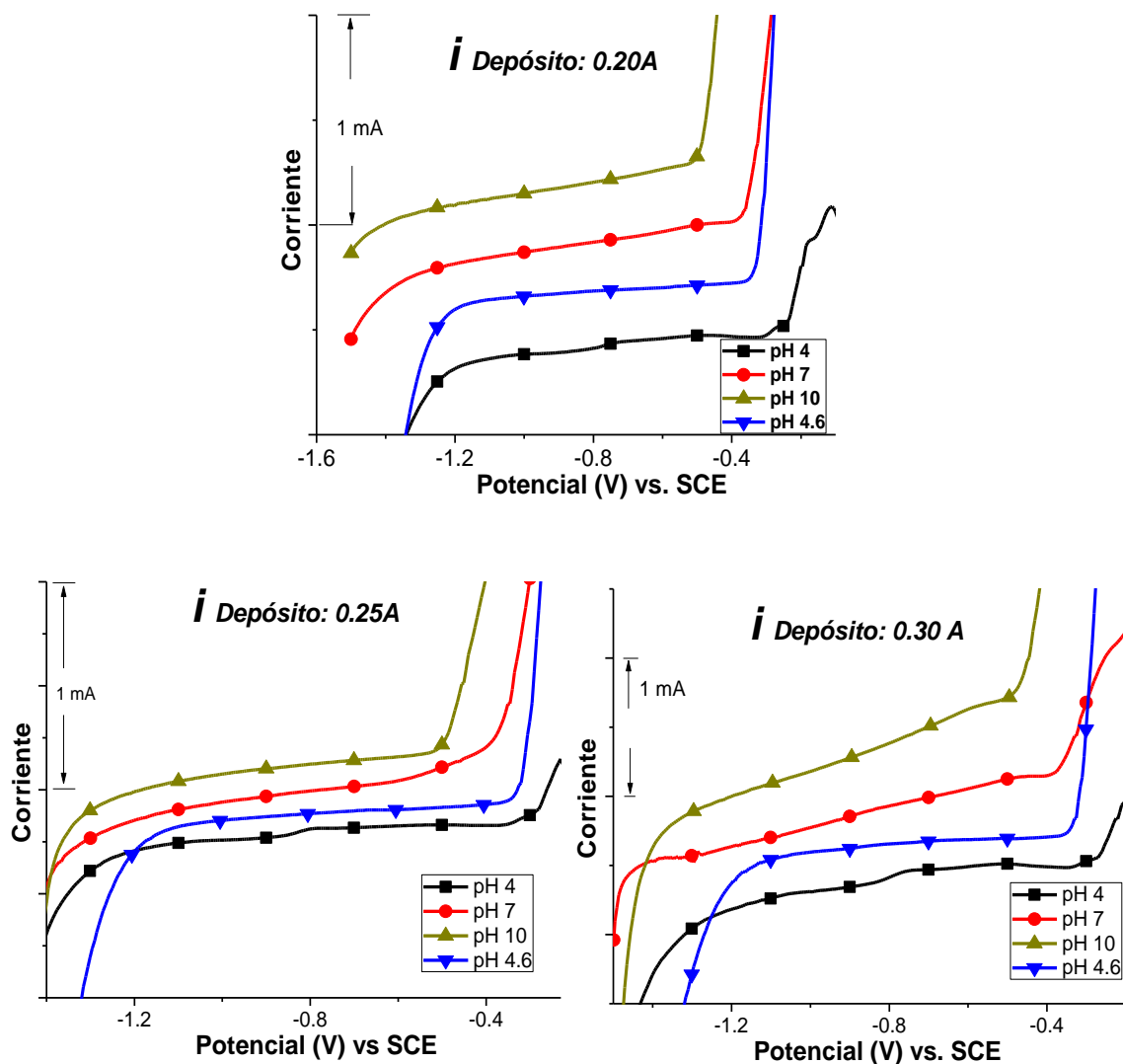


Figura 32. Pruebas potencio-dinámicas en soluciones buffer de diferente pH con electrodos de bismuto preparados a diferentes  $i_{\text{depósito}}$ , pero con espesores similares 3700 -3920 nm. (Los símbolos se agregan solo para identificación de las curvas)

La Figura 31 muestra las ventanas de potencial para los electrodos depositados a una corriente de 0.2 A en función del pH, en cada grafica se presentan los diferentes tiempos de depósitos, es decir los diferentes espesores de las muestras; 1283, 2629 y 3701 nm. Se puede observar un desplazamiento de la ventana de potencial hacia potenciales más negativos a medida que aumenta el pH, lo cual ocurre igual para todos los espesores. En la Figura 32, se presentan las ventanas de potencial para electrodos depositados a diferentes corrientes, pero en muestras de espesor similar, entre 3700 -3920 nm. Se puede observar que para los electrodos con espesor similar pero con diferentes valores de corriente, se

presenta una mejor horizontalidad para el pH 4.6 que para los otros pHs y esto es válido para cualquier corriente.

### 3.5.2 Voltamperometría de redisolución de onda cuadrada

3.5.2.1 Ajustes y pruebas preliminares: Para las pruebas de voltamperometrías de redisolución de onda cuada (SWASV por su sigla en inglés Square Wave Anodic Stripping Voltammetry) se dispuso de un nuevo elemento en la celda electroquímica con el fin de dar una mejor homogeneidad en el paso de pre-concentración; un agitador mecánico que consta de un capilar de vidrio rotando por medio de un motor. De acuerdo a la literatura se proyecta observar las señales de Cd (II) y Pb (II) en el rango de potencial de -0.9 a -0.5 Voltios, Figura 33, lo que lleva a trabajar a pH bajos. La selección de la solución reguladora de acetato con pH 4.6 se debió al mejor comportamiento horizontal en las pruebas potenciodinámicas, además de que esta solución ha sido utilizada en otras publicaciones, lo que nos permitía comparar los resultados del trabajo. De este punto en adelante, todas las pruebas se realizaron con la solución de acetato de pH 4.6.

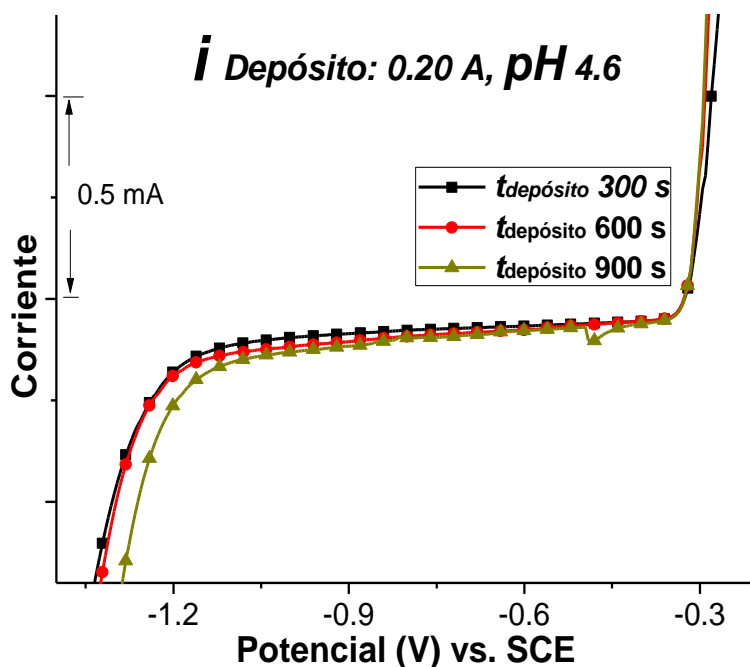


Figura 33. Pruebas potencio-dinámicas en medio de acetatos pH 4.6, para electrodos de bismuto preparados a  $i_{\text{depósito}}$  de 0.2<sup>a</sup> y tiempos de depósitos variables



La Figura 33 muestra tres pruebas de barrido de potencial lineal o pruebas potencio-dinámicas, realizadas en la misma solución (acetato de pH 4.6) a tres diferentes electrodos

de bismuto depositados a una misma corriente 0.2 A, pero con tiempos de depósito diferentes (diferente espesor). Se observa que la ventana de potencial para estos tres electrodos de bismuto no está fuertemente influenciada por el tiempo de depósito, aunque se observa un pequeño cambio para la muestra más gruesa o de mayor tiempo de depósito, aunque no se determinó si dicho cambio era estadísticamente significativo. De modo que para los estudios siguientes se seleccionó una sola condición de depósito; 600 segundos, 0.2 Amperios.

Las pruebas de SWASV iniciales se realizaron utilizando condiciones experimentales seleccionadas de la literatura hasta encontrar las más adecuada para el sistema de trabajo, los intervalos analizados de cada parámetro se presentan en la Tabla 8.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<b>Voltaje de Pre-concentración</b>	<b>- 1.244</b>
<b>Tiempo de Pre-concentración</b>	<b>60 – 120 s</b>
<b>Tiempo de Equilibrio</b>	<b>10 -15 s</b>
<b>E Inicial</b>	<b>- 1.244</b>
<b>E Final</b>	<b>- 0.344</b>
<b>Frecuencia</b>	<b>20 – 50 Hz</b>
<b>Amplitud de Pulso</b>	<b>20 – 50 mV</b>
<b>Paso de Potencial</b>	<b>4 – 5 mV</b>
<b>Tiempo de Limpieza</b>	<b>10 – 30 s</b>
<b>E. de Limpieza</b>	<b>- 0.344</b>

**Tabla 8. Parámetros utilizados como punto de partida para SWASV**

Se iniciaron pruebas de SWASV preliminares y en la Figura 34 podemos observar dos voltamperogramas realizados utilizando los parámetros fijados en la Tabla 8, en una solución que contiene 50 ppb de Cd (II), los electrodos de trabajo fueron depositados bajo las mismas condiciones, se probaron dos áreas diferentes de detección electroquímica de 20 y 40 mm<sup>2</sup>. Se puede observar en los voltamperogramas que al aumentar el área del sensor, aumenta la señal del elemento a detectar, este comportamiento es esperado ya que como se indicó en el primer capítulo, la señal de corriente es directamente proporcional al área. Sin embargo, no es conveniente aumentar demasiado el área ya que su incremento reduce el rango de la ventana de potencial (curva  figura 34 y curva  figura 35), este acotamiento ocurre hacia potenciales menos negativos donde se espera obtener la señal del Pb (II), figura 35.

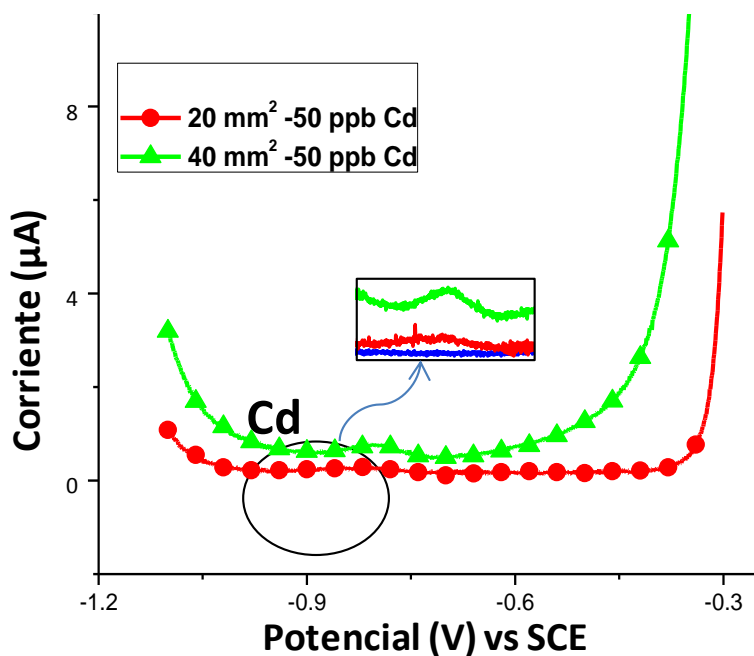


Figura 34. Voltamperograma de SWASV para soluciones de 50 ppb de Cd (II) en medio buffer de acetato pH 4.6, con los parámetros indicados en la Tabla 8.

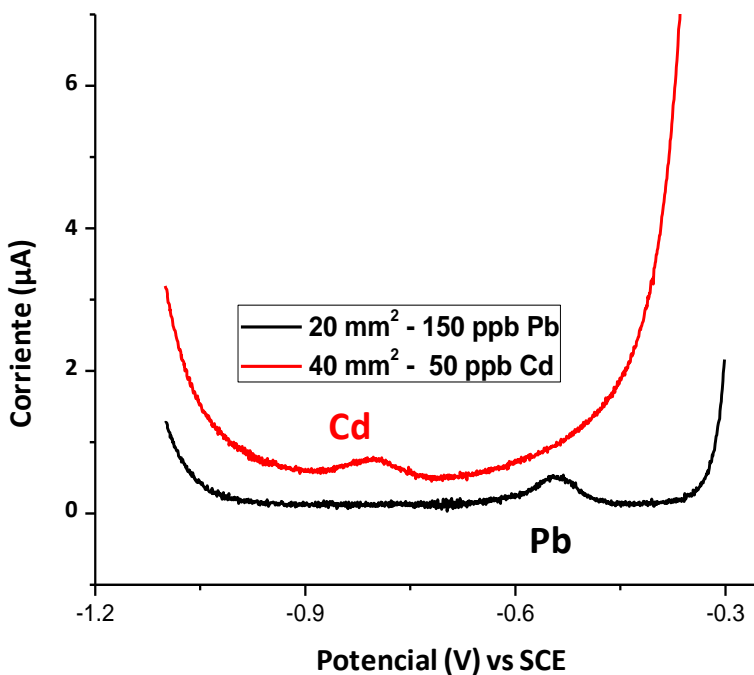


Figura 35. Voltamperograma de SWASV para soluciones de 50 ppb de Cd (II) y 150 ppb de Pb (II) en medio buffer de acetato pH 4.6, con los parámetros indicados en la Tabla 8.

La consecuencia de reducir el área efectiva, es que también la corriente detectada es menor, por lo que para concentraciones muy bajas (por debajo de 50 ppb de Pb (II) ó Cd (II)) la

señal se hace indistinguible del ruido (lo cual está asociado a las limitaciones mismas del equipo), y además se satura rápidamente al aumentar la concentración. Estas conclusiones se obtienen después de un conjunto amplio de pruebas con diferentes áreas, concentraciones, voltajes de acumulación y tiempos de pre-concentración, a partir de las cuales se fijó un área de trabajo de 20 mm<sup>2</sup> para el resto de las pruebas.

Los primeros resultados mostraron que los electrodos de bismuto dejaban de detectar la corriente al cabo de uno o dos repeticiones de SWASV, una explicación de la pérdida de señal es la baja conductividad del bismuto  $0.867 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ , ya que es considerado entre los metales, uno de los peores conductores, por ello se decidió instalar en los electrodos de bismuto una cinta de cobre lo más cercana posible al área de prueba electroquímica, esta cinta está protegida de la solución por medio de la capa aislante que delimita el área de trabajo del sensor, Figura 36. Las condiciones finales con los ajustes respectivos obtenidos de las pruebas preliminares para la realización de las pruebas de SWASV se presentan en la tabla 9.

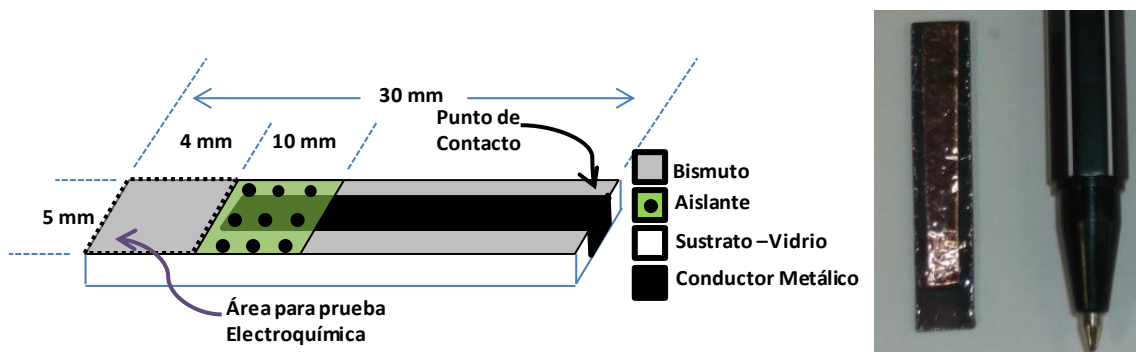


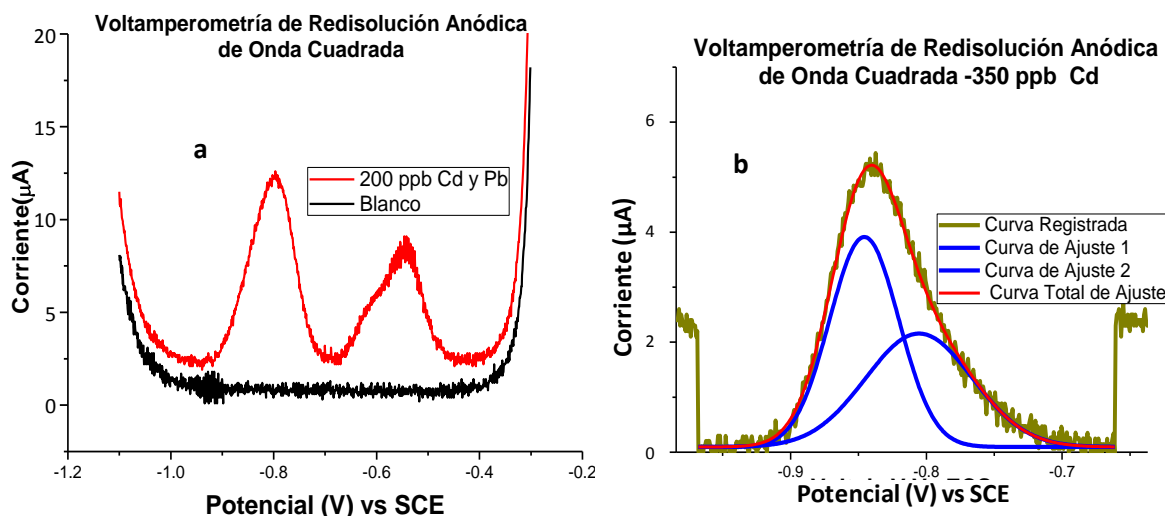
Figura 36. Dimensiones y acondicionamiento electrodo de bismuto para SWASV

Parámetro	Valor
Potencial de Pre-concentración (V)	-1.1
Potencial Inicial (V)	-1.1
Potencial Final (V)	-0.3
Frecuencia (Hz)	25
Tamaño del Pulso (V)	25 E-3
Área del Electrodo (mm <sup>2</sup> )	20

Tabla 9. Condiciones ajustadas para voltamperometría de redisolución anódica



Después de definir los parámetros para el registro de los voltamperogramas de SWASV Tabla 9, y realizar algunas mejoras en el diseño del electrodo, se iniciaron las curvas de calibración. Debido a que se había observado que los picos de corriente no eran simétricos, se decidió trabajar con el área bajo la curva, haciendo la deconvolución, por medio de curvas gaussianas, de las señales en áreas delimitadas. Esto ha sido observado también en otro trabajo <sup>(33)</sup>, como se presentó en la figura 22. El área bajo la curva se estimó utilizando Origin8<sup>RM</sup> por medio de la deconvolución de la señal con dos señales Gaussianas a partir de una línea base lineal estimada entre los extremos de la región de voltaje delimitado. La Figura 37a muestra un ejemplo de la señal obtenida de forma directa para soluciones blanco y con concentración de 200 ppb de Cd y Pb. En la figura 37b se muestra el resultado de las deconvoluciones en el caso de 350 ppb de Cd. Cabe mencionar que se tuvo cuidado de seguir un mismo procedimiento para todas las muestras y concentraciones y lograr parámetros de ajuste de la deconvolución siempre del orden del 95%.



**Figura 37. a) Voltamperograma SWASV para blanco y solución con 200 ppb de Cd y Pb (II), b) Ajuste con campanas de Gauss al área bajo la curva en voltamperogramas de SWASV para solución con 350 ppb de Cd (II)**

3.5.2.2 Tiempo de pre-concentración: Con el objeto de definir el tiempo de pre-concentración con que se deben llevar a cabo las pruebas, primero se determinaron los rangos de respuesta lineal del electrodo en la gráfica U.A. (área bajo la curva del voltamperograma) versus tiempo de pre-concentración, para cada metal por separado. Los

resultados indicaron que para el Pb (II) esta tendencia lineal se encuentra en el rango de 90 a 600 segundos y para el Cd (II) en el rango de de 90 a 480 segundos. Con esta información, se seleccionó una concentración de 150 ppb para ambos metales y se realizaron las pruebas de SWASV para determinar el efecto del tiempo de pre-concentración en la señal de corriente medida, para cada metal. La prueba se realizó tres veces para cada tiempo y el promedio aritmético del área bajo la curva se graficó versus el tiempo de pre-concentración en un rango de 90 a 600 segundos, recuadros Figura 38 y 39.

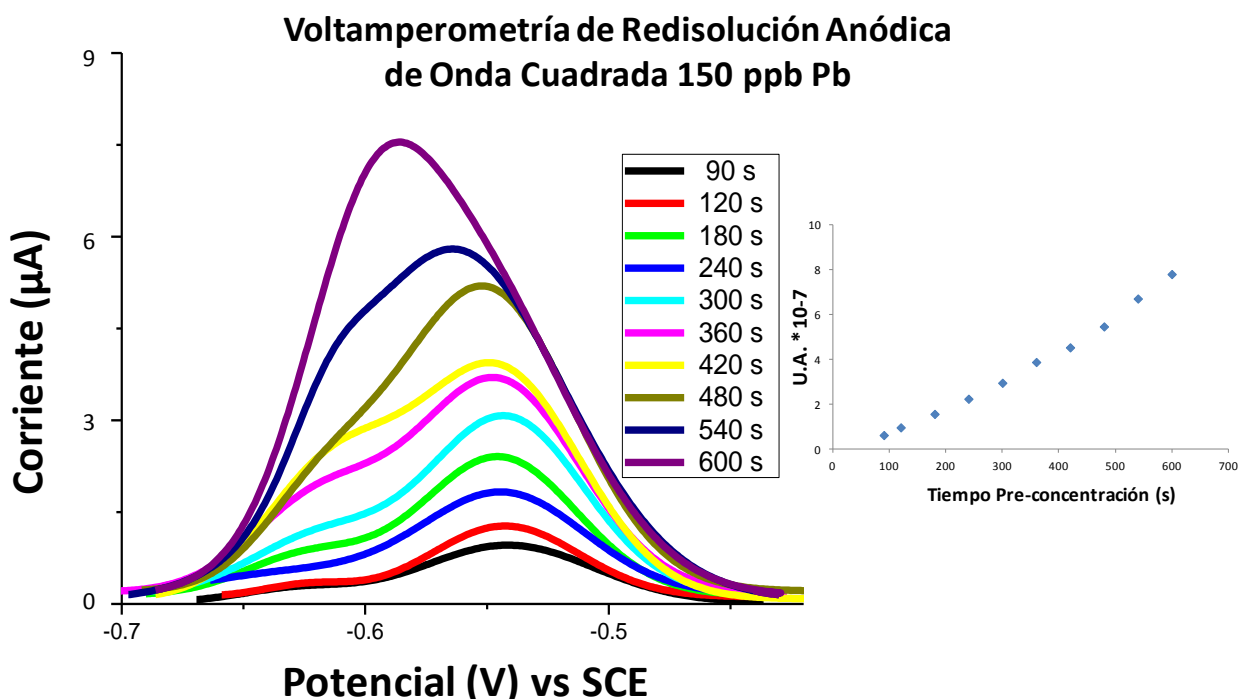
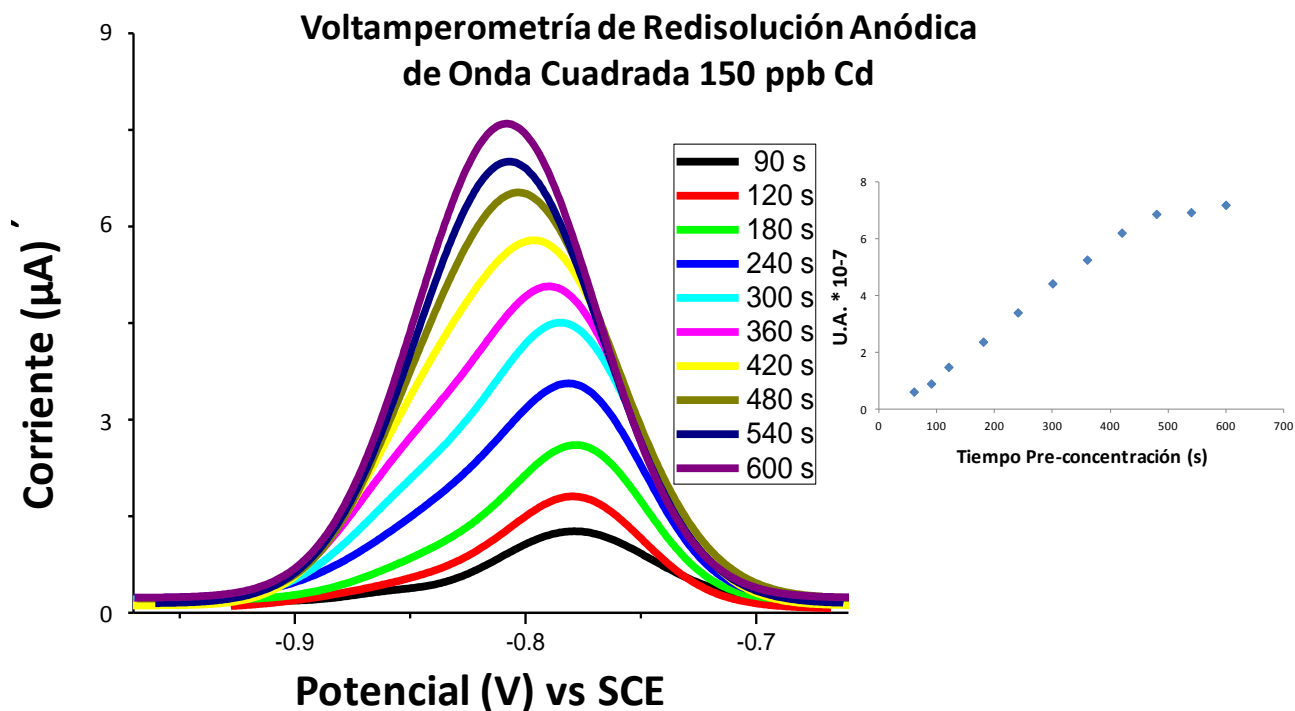


Figura 38. Voltamperograma SWASV para 150 ppb de Pb (II),  $t$  variable



**Figura 39. Voltamperograma SWASV para 150 ppb de Cd (II),  $t$  variable**

El intervalo de potencial donde se integró el área bajo la curva para el Pb (II) fue definida como de -0.72 a -0.40 Voltios y para el Cd (II) fue de -0.66 a -0.97 Voltios. Los resultados nos muestran que el Pb hasta los 600 segundos de pre-concentración presenta un comportamiento lineal sin alcanzar saturación; en el caso del Cd, se observa también un comportamiento lineal hasta un tiempo de pre-concentración menor de 540 segundos, pero a tiempos mayores se observa la saturación de la señal. De acuerdo a estos datos, se acordó trabajar en adelante a un tiempo de pre-concentración de 300 segundos (y las condiciones mostradas en la Tabla 9), el cual asegura que ninguna de las señales estará saturada y además que se tiene una buena medición de la corriente, muy por encima del ruido. .

3.5.2.3 Pruebas Finales SWASV: Las voltamperometrías SWASV se presentan como una curva corriente (A) versus potencial (V), Figuras 40, 41 y 42, y se realizaron para un rango de concentración de 100 a 350 ppb, con incrementos de 50 ppb para cada uno de los elementos a detectar. Las voltamperometrías se realizaron en soluciones que contenían tanto Pb (II) y Cd (II) conjuntamente y por separado. Los experimentos se realizaron tres veces para cada concentración y el promedio aritmético del área bajo la curva  $U.A * 10^{-7}$  fue

graficada versus la concentración del elemento con el fin de presentar la curva de calibración, recuadros en las figuras 40, 41 y 42, así como sus coeficientes de correlación.

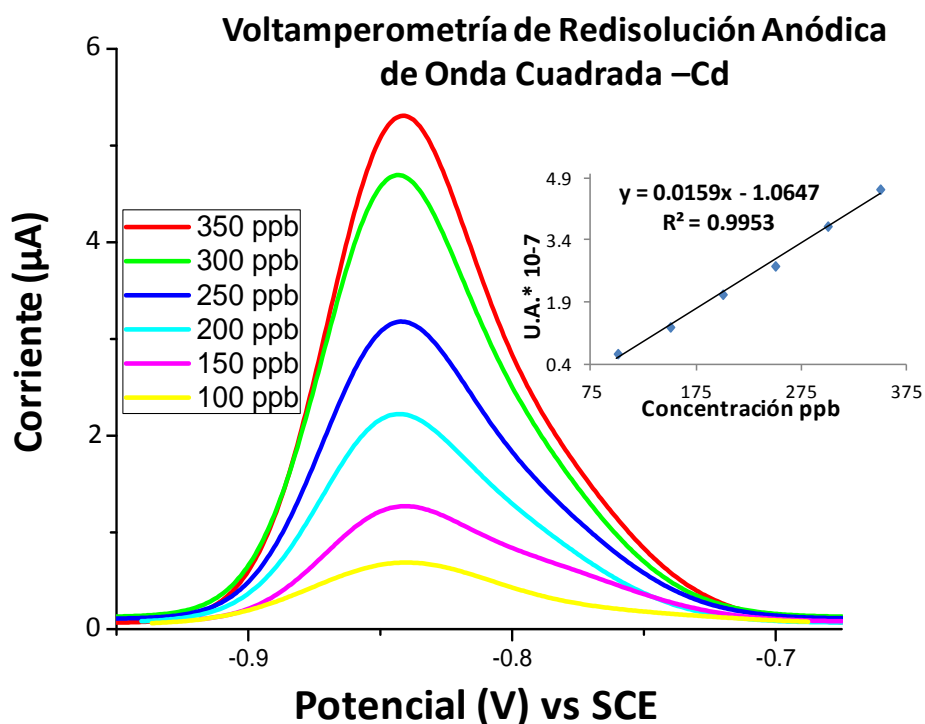


Figura 40. Voltamperograma SWASV –Cd (II), concentración variable

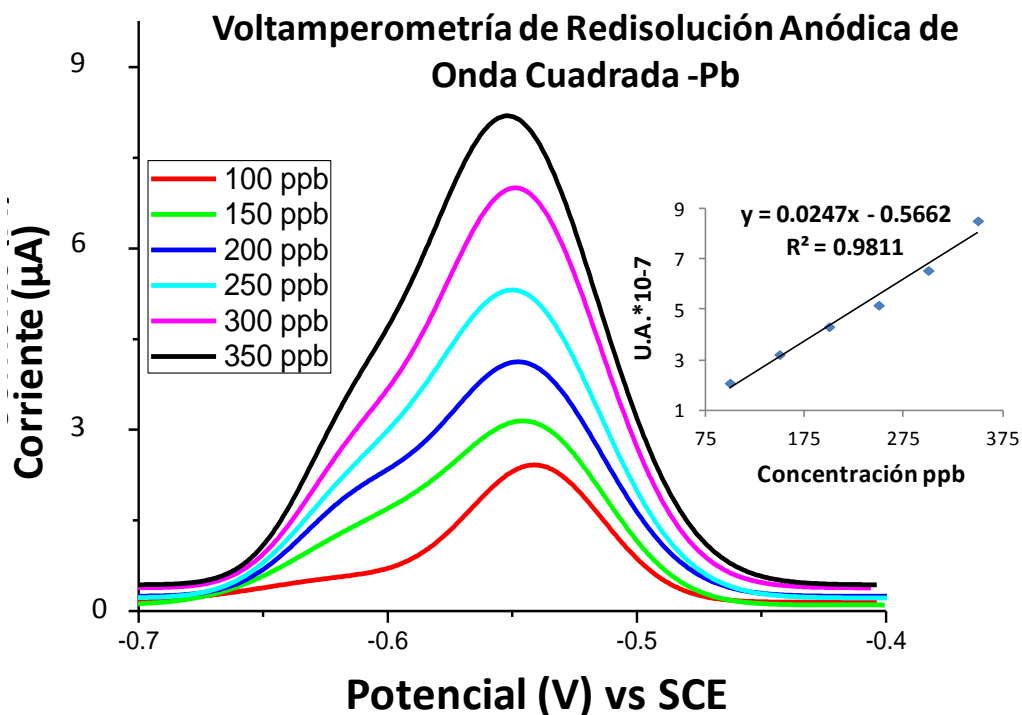


Figura 41. Voltamperograma SWASV –Pb (II), concentración variable

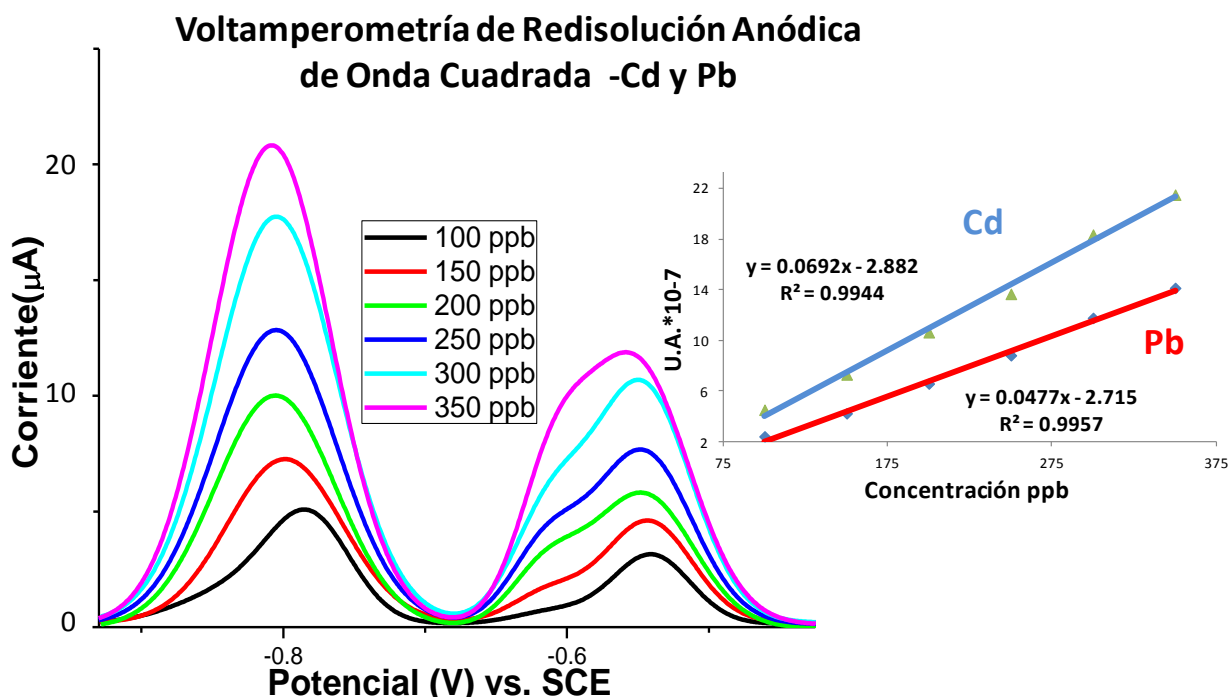


Figura 42. Voltamperograma SWASV –Pb (II) y Cd(II), concentración variable

3.5.2.4 Pruebas de reproducibilidad: Las pruebas de reproducibilidad se llevaron a cabo con electrodos de bismuto depositados a una misma condición (600 segundos, 0.2 Amperios), los parámetros para la SWASV son los presentados en la Tabla 9, el tiempo de pre-concentración en la SWASV fue de 300 segundos, se eligió una concentración de 200 ppb para la detección por separado y de manera conjunta del Cd (II) y Pb (II).

Reproducibilidad 200 ppb Cd	
<i>n</i>	U.A. * 10 <sup>-7</sup>
1	2.37
2	2.49
3	2.88
4	2.82
5	2.81
6	2.81
7	3.38
8	3.27
9	3.35
10	3.07
11	3.24
<b>Promedio</b>	3.24
<b>Desviación Estándar</b>	0.34
<b>Desviación Estándar Relativa (%)</b>	10.48

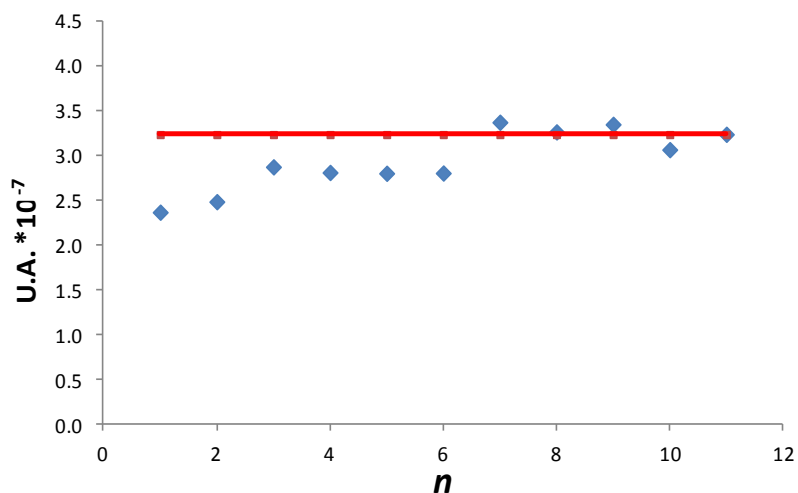


Figura 43. Datos de reproducibilidad en SWASV –200 Cd (II)

Reproducibilidad 200 ppb Pb	
<i>n</i>	U.A. *10 <sup>-7</sup>
1	4.18
2	3.73
3	3.83
4	3.47
5	3.74
6	3.87
7	4.26
8	3.57
9	3.46
10	3.44
11	3.60
<b>Promedio</b>	3.74
<b>Desviación Estándar</b>	0.28
<b>Desviación Estándar Relativa (%)</b>	7.49

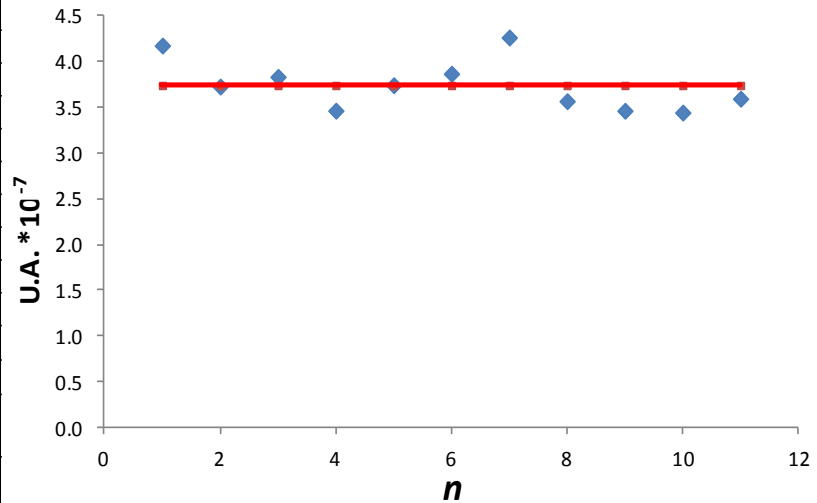


Figura 44. Datos de reproducibilidad en SWASV –200 Pb (II)

Las prueba se realizó un número de veces “*n* =11” para un mismo electrodo, los datos se registran en la figura 43, 44 y 45, donde se presenta una tabla con los valores del área bajo la curva (U.A\*10<sup>-7</sup>) de la señal del voltamperograma para cada una de las 11 pruebas de SWASV, así como el promedio aritmético, desviación estándar y desviación estándar relativa del área bajo la curva (U.A\*10<sup>-7</sup>), esta última representa la reproducibilidad de nuestro electrodo.

Reproducibilidad 200 ppb		
<i>n</i>	U.A *10 <sup>-7</sup> Cd(II)	U.A *10 <sup>-7</sup> Pb(II)
1	4.01	2.50
2	4.22	2.59
3	4.52	2.80
4	4.48	2.71
5	4.61	2.80
6	4.42	2.80
7	4.67	2.84
8	4.86	2.93
9	5.07	3.01
10	4.89	2.96
11	4.99	2.94
<b>Promedio</b>	4.61	2.81
<b>Desviación Estándar</b>	0.33	0.16
<b>Desviación Estándar Relativa (%)</b>	7.11	5.65

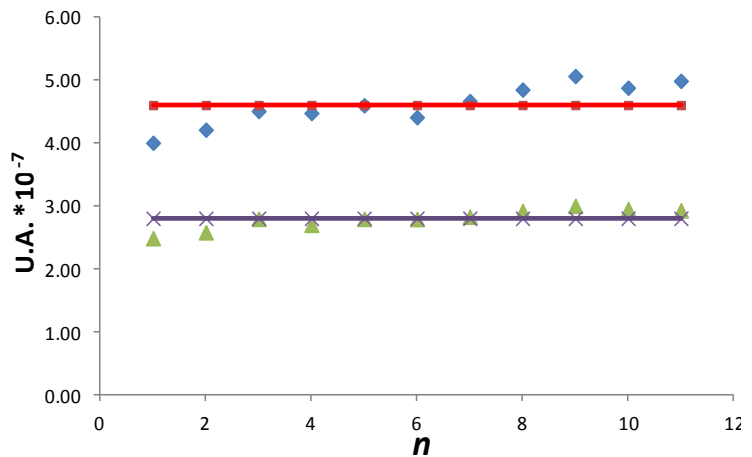
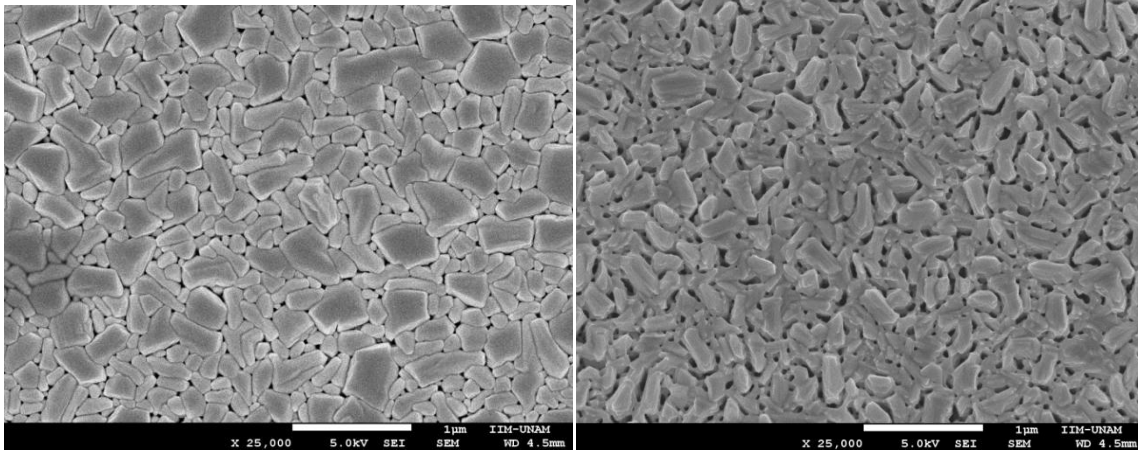
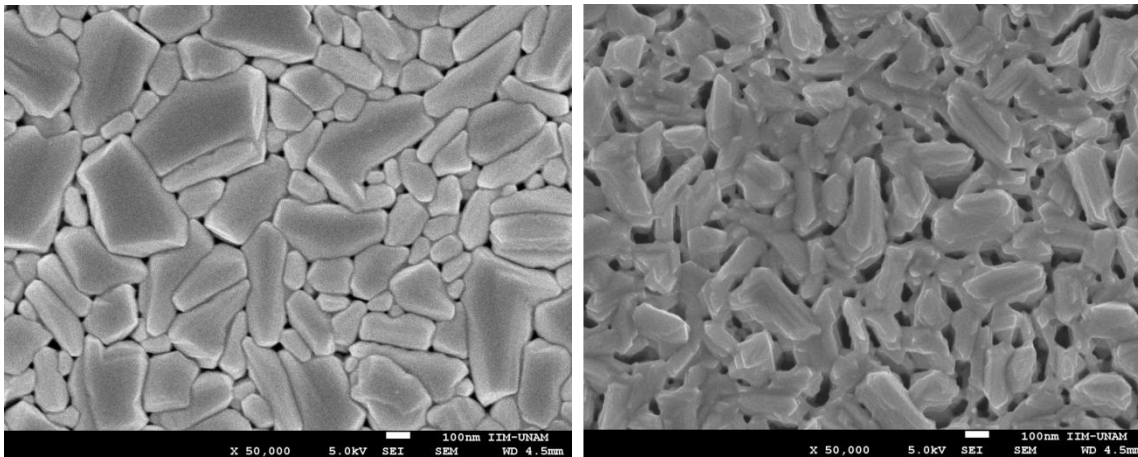


Figura 45. Datos de reproducibilidad en SWASV –200 Pb (II) y Cd (II)

Los resultados de SEM a 25000, 50000 y 100000 aumentos, para los electrodos de bismuto antes y después de la realización de 11 pruebas consecutivas de SWASV, se presentan en las figuras 46, 47 y 48. Los resultados SEM para los electrodos de bismuto a los que se le realizaron 27 pruebas de SWASV se presentan en las figuras 49,50 y 51.

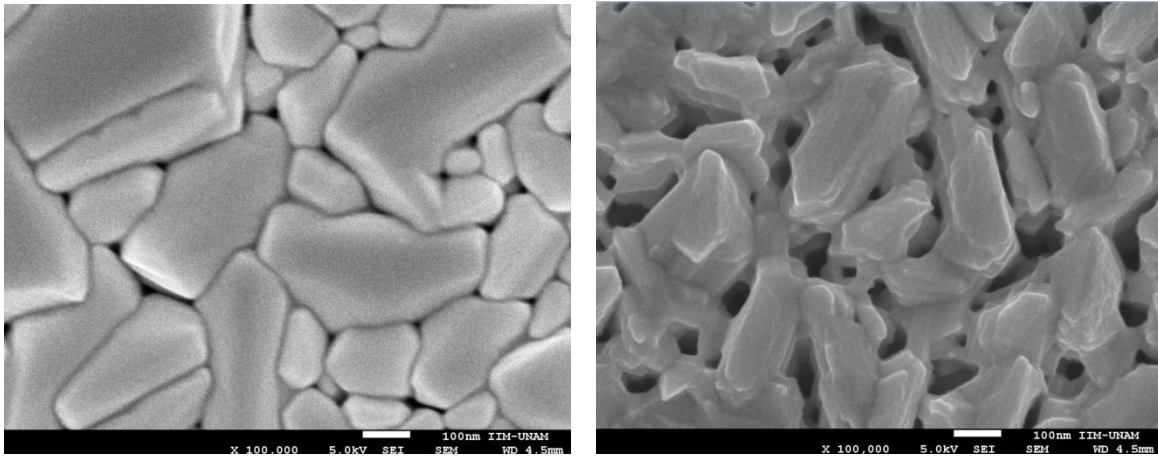


**Figura 46. SEM a 25000 aumentos –Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C. -11 pruebas de SWASV**

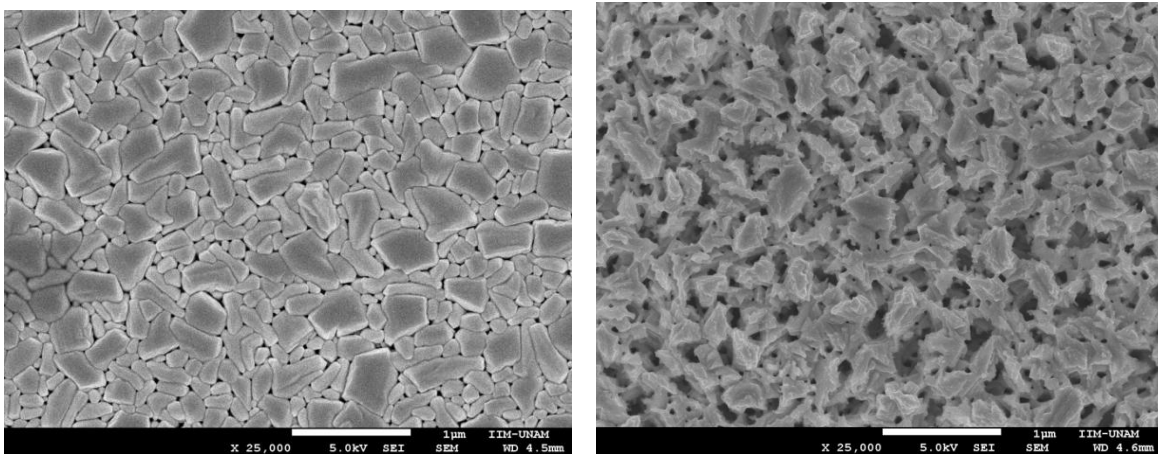


**Figura 47. SEM a 50000 aumentos – Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C. -11 pruebas de SWASV**

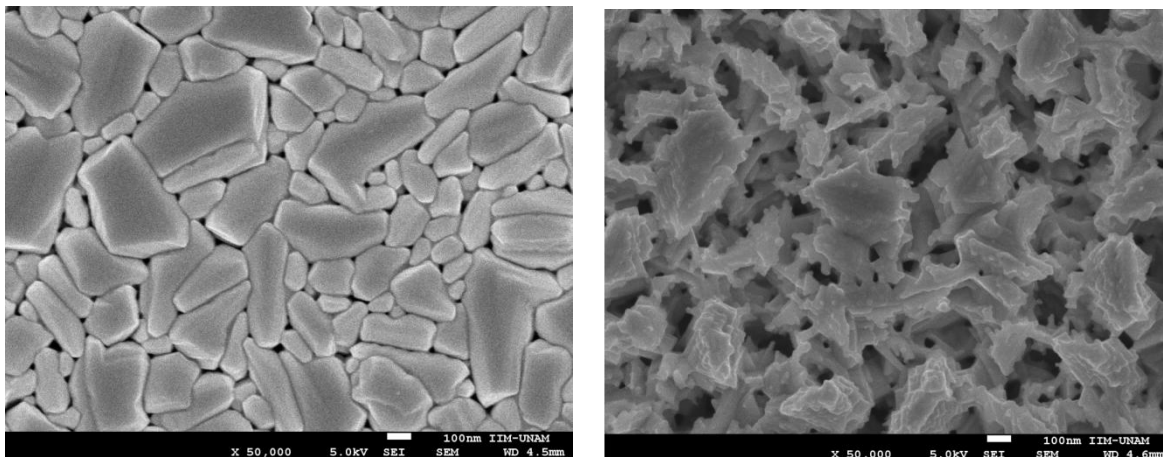




**Figura 48. SEM a 100000 aumentos – Depósitos de bismuto por magnetrón sputerring D.C. -11 pruebas de SWASV**

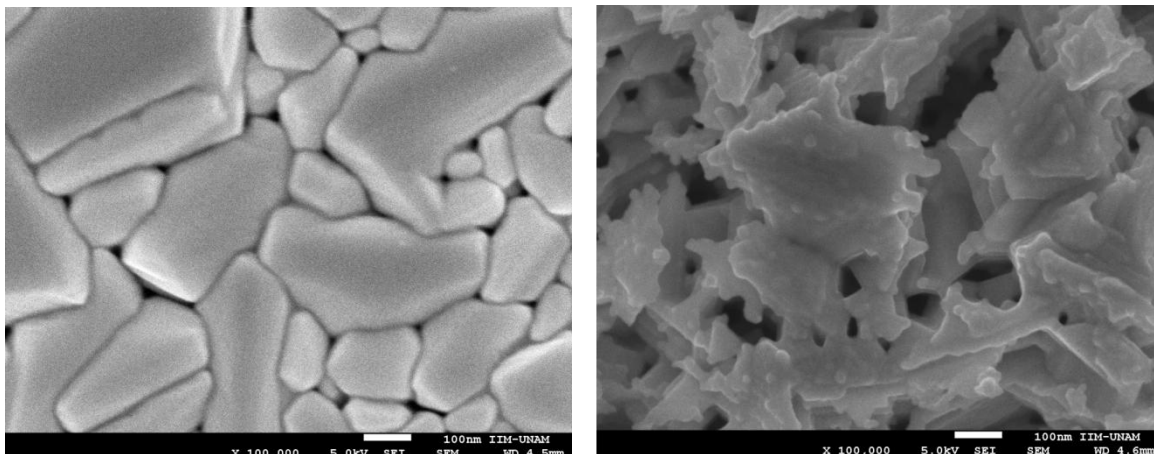


**Figura 49. SEM a 25000 aumentos – Depósitos de bismuto por magnetrón sputerring D.C. -27 pruebas de SWASV**



**Figura 50. SEM a 50000 aumentos – Depósitos de bismuto por magnetrón sputerring D.C. -27 pruebas de SWASV**





**Figura 51. SEM a 100000 aumentos – Depósitos de bismuto por magnetron sputtering D.C. -27 pruebas de SWASV**

## ANALISIS DE RESULTADOS

Esta investigación pretende demostrar a nivel de laboratorio que las películas de bismuto depositadas por magnetrón sputtering pueden funcionar como electrodos electroquímicos para la detección de Pb (II) y Cd (II) en solución, utilizando a la voltamperometría de redisolución anódica. El primer paso a seguir fue la caracterización estructural por difracción de rayos X, Raman, perfilometría y SEM a las películas de bismuto depositadas por esta técnica, posteriormente se realizó la caracterización electroquímica, se hicieron las pruebas potencio-dinámicas con el fin de observar el comportamiento de la ventana de potencial a diferentes pH. Con base a los resultados obtenidos y teniendo en cuenta los potenciales a los cuales se presenta la señal de Cd (II) y Pb (II), se decidió trabajar con la solución reguladora de acetato de pH 4.6. Para llevar a punto el sistema, se realizaron pruebas preliminares de SWASV en donde se pudieron fijar parámetros como el área de prueba electroquímica, la concentración en ppb de los elementos a detectar, parámetros relacionados con la técnica SWASV (potencial de pre-concentración, potencial final, frecuencia, etc.) y otros. Posteriormente se realizaron las pruebas finales de SWASV para concentraciones de 100 a 350 ppb de Cd (II) y Pb (II) en soluciones separadas y conjuntamente, los resultados obtenidos son discutidos a continuación.

En los estudios que se llevaron a cabo para determinar la ventana de potencial de los electrodos de bismuto depositados a diferentes condiciones y en soluciones con pH diferentes, se observó el ligero desplazamiento hacia valores más negativos de la ventana de potencial al aumentar el pH, estos datos concuerdan con los reportados en la literatura (12,13,14,22). También, se encontró un mejor comportamiento horizontal en la ventana de potencial al realizar las pruebas en la solución reguladora de acetato y además se observó que la ventana de potencial de los electrodos no estaba fuertemente influenciada por el espesor de la capa de bismuto.

Analizando los resultados obtenidos en los voltamperogramas de solución con Pb (II) (Figura 38, 41 y 42), se observó que el pico de corriente presentaba una curva compuesta por dos señales; la primera señal se sitúa alrededor de -0.54V y la segunda señal a valores más negativos, alrededor de -0.63V. Los voltamperogramas muestran que la intensidad relativa de cada señal varía al aumentar el tiempo de pre-concentración y la concentración del metal. Este aumento en la intensidad relativa de las dos señales no tiene una tendencia marcada. En las figuras 38 y 42, la señal de menor intensidad a menores tiempos de pre-concentración y menores concentraciones, aumenta a una rapidez mayor, caso contrario ocurre en el voltamperograma de la figura 41. De los trabajos recopilados, existen pocos estudios enfocados a analizar la presencia de dos señales atribuibles a la concentración de un mismo elemento. Actualmente no tenemos una explicación para este fenómeno, pero se puede argumentar que existen dos diferentes mecanismos de asociación que pueden estar presentes en el electrodo <sup>(33)</sup>, pero la identificación de estos mecanismos requerirá de un estudio más detallado a futuro.

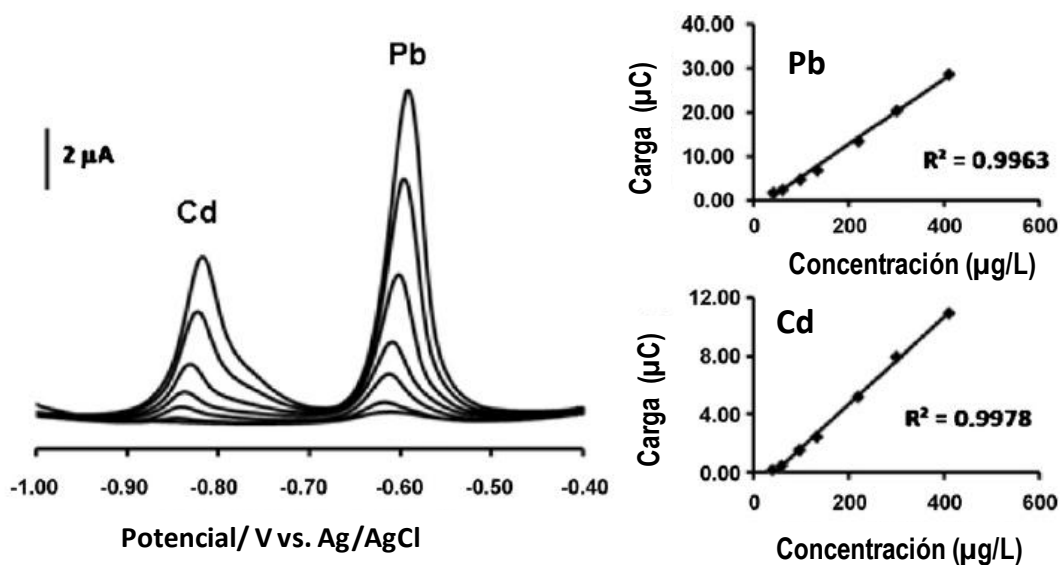


Figura 52. DPSV y curvas de calibración –Electrodo de bismuto micro/nano partícula –Cd y Pb

Para el Cd (II), los voltamperogramas muestran una convolución producto de dos señales como en el Pb (II), para este caso, la señal menor es observable a menores tiempos de pre-concentración (Figura 39), y menores concentraciones de Cd (II) (Figura 40 y 42), el cambio de pendiente a un lado de la señal nos permite ubicar esta segunda señal. Como

observación particular, la señal menos observable se encuentra en lados opuestos en los dos resultados, y en los dos casos la señal predominante a bajas concentraciones y bajos tiempos de pre-concentración es la que predomina al aumentar estas variables. Este tipo de comportamiento, como el presentado en la señal de Cd (II), se ha observado también en otros estudios, figura 52, pero generalmente no se estudia el fenómeno <sup>(15,18,34,42)</sup>.

De la Figura 42, correspondiente a la detección simultánea de Cd (II) y Pb (II), podemos observar que desde la menor concentración, el Cd (II) presenta un pico más intenso que el del Pb (II), cuya tendencia se ve incrementada con el aumento de la concentración, ello lo podemos corroborar por medio de los coeficientes de correlación de la curva de calibración. En cuanto a este tipo de comportamiento los estudios son diversos, algunos estudios presentan el pico del Cd (II) mayor al del Pb (II) <sup>(9,15,17,18,,33,37,40)</sup>, otros el caso contrario <sup>(12,22,34)</sup>, sin que se presente una explicación a estos cambios. En este caso, el Cd (II) tiene asociado un mayor pico, este comportamiento es el caso contrario al observado en los trabajos de electrodos de bismuto fabricados por Sputtering adelantados por Kokkinos y Economou <sup>(12,22)</sup>.

Una de los parámetros a ajustar en los trabajos a futuro es la agitación, la cual se realiza en el paso de pre-concentración de SWASV, en algunas ocasiones se pudo observar de manera visual, que aunque nuestro motor estaba conectado a una fuente de energía y se mantenía un voltaje constante durante los experimentos, este no producía las mismas revoluciones durante las pruebas realizadas, viéndose una disminución del pico generado en los voltamperogramas. Aunque tres de los cuatro parámetros de correlación “R<sup>2</sup>” obtenidos en las diferentes curvas de calibración presentaron valores mayores a 0.99 y el otro 0.9811, recuadro figura 40, 41 y 42, el ajuste en la agitación ayudará a mejorar esta estadística.

La desviación estándar relativa, la cual expresa la reproducibilidad de los electrodos, puede estar altamente afectada por la falta de homogeneidad en la agitación durante los 300 segundos que dura la pre-concentración en cada una de las 11 pruebas de SWASV para un mismo electrodo. Se observó una menor reproducibilidad 10.48 y 7.49 % para el Cd (II) y Pb (II) respectivamente cuando se detectan por separado los elementos, figura 43 y 44. Los

resultados de reproducibilidad mejoran a 7.11 y 5.65 % respectivamente para el Cd (II) y Pb (II) detectados conjuntamente, figura 45, estos últimos resultados se encuentran cercanos a uno de los trabajos realizados con electrodos de bismuto depositados por sputtering<sup>(12)</sup>.

De lo observado por SEM, se observan depósitos de bismuto con forma poli-cristalina, compuesta por granos desde 100 hasta 500 nanómetros. De la Figura 46 hasta la 51 se muestran las imágenes del SEM, antes y después de los SWASV, donde se evidencia el deterioro localizado que sufre la capa de bismuto en las zonas intergranulares que se observan a nivel de SEM, fenómeno que se extiende hacia el interior de su espesor. Este comportamiento tendrá que ser objeto de mayor estudio en una segunda fase de investigación, para conocer, si evidentemente este deterioro llega hasta las primeras capas de bismuto depositado sobre el vidrio y si tiene alguna repercusión en el rendimiento del electrodo.

Los resultados obtenidos en este estudio, sirven como punto de partida para iniciar una investigación más extensa de los electrodos de bismuto, con el fin de llegar a niveles de detección de 3 y 10 ppb para el Cd y Pb respectivamente, que son los niveles máximos admisibles según las Guías de 1993 presentadas por la JECFA (comité mixto FAO –*Food and Agriculture Organization* y OMS –*Organización Mundial de la Salud*), basándose en la ISTP –*Ingesta Semanal Tolerable Provisional* para lactantes y niños en el caso del Pb y para personas en general en el caso del Cd<sup>(43)</sup>.

Los primeros ajustes para el desarrollo del trabajo a futuro se recomienda: el primero deberá estar enfocado a una mejora en la agitación, se necesita mejor homogeneidad en el paso de pre-concentración que se lleva a cabo en la voltamperometría de redisolución anódica; el segundo un ajuste en el área de pruebas electroquímicas (una delimitación más precisa del tamaño del electrodo y una forma circular del área expuesta), y por último, hacer uso de un equipo “potenciostato” con mayor sensibilidad, ya que el ruido que genera el Gamry PCI3/400 para concentraciones del orden de 50 ppb de Pb (II) y/o Cd (II), limita fuertemente la mínima concentración de medición.

## RESUMEN

Se depositaron películas de bismuto sobre vidrio por magnetrón sputtering con corriente D.C. para detectar Cd (II) y Pb (II) mediante pruebas de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada, a estas capas depositadas se les determinó la rugosidad y los espesores para diferentes tiempos y corrientes de depósito, se obtuvo la tasa de depósito, el tamaño de grano, se corroboró la estructura cristalina del bismuto y la pureza del depósito.

Se propuso un diseño de electrodo para los depósitos de bismuto por magnetrón sputtering, el cual se acondicionó de acuerdo a las características de nuestro sistema, tales como, la ubicación de las señales en los voltamperogramas de los elementos a detectar, nuestro electrodo de referencia, la saturación del electrodo de bismuto, la pobre conductividad eléctrica del bismuto y el ruido en nuestro equipo “potenciostato”, proponiendo al final un diseño de electrodo, el cual fue exitoso dentro del rango de concentraciones a detectar de Cd(II) y Pb (II) con el que se trabajó.

Se determinaron las ventanas de potenciales para los electrodos de bismuto depositados a diferentes condiciones por medio de pruebas potencio-dinámicas, el intervalo de potencial de la ventana en general fue de -1.2 a -0.4V para pH ácidos y un ligero desplazamiento hacia valores más negativos para pH básicos, se observó un mejor comportamiento horizontal por parte del electrodo de bismuto con la solución reguladora de acetato con pH 4.6 para todas las pruebas potencio-dinámicas y se encontró despreciable el efecto del espesor de la capa de bismuto depositada en la ventana de potencial.

Se demostró a nivel de laboratorio, como las películas de bismuto depositadas por magnetrón sputtering y mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada funcionan exitosamente para la detección en ppb de Cd (II) y Pb (II). Después de una serie de ajustes preliminares relacionadas con la técnica de

voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada SWASV, los electrodos fabricados operaron exitosamente en el intervalo de concentraciones de 100 a 350 ppb para Cd (II) y Pb (II), con coeficientes de correlación “ $R^2$ ” por encima de 0.99 para la detección conjunta de los dos elementos y una reproducibilidad aceptable de 7.11 y 5.65% para la detección de Cd (II) y Pb (II) contenidos en una misma solución.

## CONCLUSIONES

El diseño de electrodo propuesto para las capas de bismuto depositados con magnetrón sputtering sobre vidrio como sustrato fue exitoso, dentro del rango de concentraciones de Cd (II) y Pb (II) en el que se trabajó.

La ventana de potencial registrada en este estudio para los electrodos de bismuto se situó en general en el rango de -1.2 a -0.4 V para pH ácidos, con un ligero desplazamiento hacia valores más negativos al aumentar el pH.

Las ventanas de potencial con mejor comportamiento horizontal por parte del electrodo de bismuto se obtuvieron con la solución reguladora de acetato con pH 4.6 y se encontró que el efecto del espesor de la capa de bismuto depositada no influye apreciablemente en la ventana de potencial.

Se demostró a nivel de laboratorio, que las películas de bismuto depositadas por magnetrón sputtering pueden funcionar como un electrodo sólido para la detección de metales pesados utilizando la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada. Bajo las condiciones de trabajo, el intervalo de concentraciones medibles se extiende de 100 a 350 ppb, con coeficientes de correlación “R<sup>2</sup>” por encima de 0.99 para la detección conjunta de los dos elementos y una reproducibilidad aceptable de 7.11 y 5.65% para la detección de Cd (II) y Pb (II) contenidos en una misma solución.



# Bibliografía

1. **Gonzalez, M. J. Gómez.** *Desarrollo de nuevos métodos analíticos para la determinación y especiación de metales de interés medioambiental.* s.l. : Universidad de Burgos , 2007.
2. **Auroville.org.** *Heavy metals and pesticides residue in the foodstuff -Final REport.* 2003. Auroville innovative Urban Management IND-015 "1 annexes.
3. **Foro Intergubernamental de Seguridad Química -IFCS.** *Metales pesados: ¿necesidad de más acciones globales?, Informe de evento paralelo de Suiza 23 de Septiembre de 2006.* Budapest : s.n., 2006.
4. **Hernández, O. L. Estévez.** *Tesis Doctoral -Furoiltiureas: Naturaleza de sus Complejos con CdCl<sub>2</sub> y HgCl<sub>2</sub> y su Utilización en Sesones Electroquímicos .* Cadíz : Universidad de Cádiz , 2006.
5. **Arduini, F. y Quintana, J.** *Bismuth-modified Electrodes for Lead Detection.* s.l. : Trends in Analytical Chemistry, 2010. Vol. 29 No. 11.
6. **Gismera, M.J.** *Desarrollo de Nuevos Sensores Potenciometricos para Metales Basados en Receptores con Grupos Tio y Ditio.* Madrid : Universidad Autonoma de Madrid, 2006.
7. **Sierra, I.** *Avances para el Control Analítico de la Contaminación Ambiental.* s.l. : URJC -mi+d, 2009.
8. **Ambel, M<sup>a</sup> del Pilar.** *Tesis Doctoral –Desarrollo de Técnicas Electroanalíticas Aplicables a Metales en Fluidos Biológicos de Interés Biosanitario. Determinación de Cu en LCR. (Líquido Cefalorraquídeo).* Badajoz : Universidad de Extremadura, 1999.
9. **Cao, L. y J. Jia.** *Sensitive Determination of Cd and Pb by Diffetential Pulse Stripping Voltammetry with in situ Bismuth-Modified Zeolite Doped Carbon Paste Electrodes.* s.l. : Electrochimica Acta . 53 - 2008.
10. **Kokinos, C. y I. Raptis.** *Disposable Micro-Fabricated Electrochemical Bismuth Sensor for the Determination of TL(I) by Stripping Voltammetry.* s.l. : Procedia Chemistry I, 2009.
11. **Economou, A.** *Bismuth-Film Electrodes: Recent Developments and Potentialities for electroanalysis.* s.l. : Trends in Analytical Chemistry. Vol. 24 No. 4 2005.
12. **Kokinos, C. y Economou, A.** *Novel Disposable Bismuth-Sputtered Electrodes for the Determination of Trace Metals by Stripping Voltammetry.* s.l. : Electrochemistry Communications. Vol. 9, 2007.

13. **Hutton, E. A. y Ogoreve, B.** *An Introduction to Bismuth Film Electrode for Use in Cathodic Electrochemical Detection.* s.l. : Electrochemistry Communications . Vol 3, 2001.
14. **Pauliukaite, R. y Hocevar, S. B.** *Characterization and Applications of a Bismuth Bluk Electrode - Full Paper .* s.l. : Electroanalysis . 2004.
15. **Hocevar, S. B. y Svancara, I.** *Novel Electrode for Electrochemical Stripping Analysis Based on Carbon Paste Modified with Bismuth Podwer.* s.l. : Electrochemica Acta . Vol 5, 2005.
16. **Baldrianova, L. y Svancara, I.** *Effect of Bi (III) Concentration on the Stripping Voltammetric Response of in situ Bismuth-coated Carbon Paste and Gold Electrodes.* s.l. : Electrochimica Acta . Vol 52, 2006.
17. **Wang, J.** *Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review,.* s.l. : Electroanalysis . vol 17, 2005.
18. **26.H. Xu, L. Zeng,** *A Naftion-coated Bismuth Film Electrode for the Determination of Heavy Metls in Vegetable Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry: An Alternative to Mercury-based Electrodes, .* s.l. : Food Chemistry . 1009, 2008.
19. **cornelis, R.** *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology, Chapter Speciation Analysis by Electrochemical Methods.* s.l. : Wiley, 2003.
20. **Williams, H. Glunzer and A.** *Handbook of Analytical Technique, Chapter Analytical Voltammetry and Polarography.* s.l. : WILEY-VCH, 2002.
21. **Settle, F.** *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Chapter 37 Voltammetric Techniques.* 1997.
22. **Kokkinos, C. y A. Economous.** *Lithographically Fabricated Disposable Bismuth-Film Electrodes for the Trace Determination of Pb (II) and Cd (II) by Anodic Stripping Voltammetry.* s.l. : Electrochimica Acta 53 . 2008.
23. **Andrienko, D.** *Cyclic voltammetry.* 2008.
24. **Zosky, C. G.** *Handobbok of Electrochemistry, Chapter 11 Classical Experiment.* 2007.
25. **Tafur, G.A.** *Tesis de Maestría, Propiedades Opticas de Nanocompuestos Basados en Plata, Producidas por Tecnicas D.C. y R.F. Magnetron Sputtering.* Lima –Perú : Universidad Nacional de Ingeniería, 2011.
26. **Martínez, J. E.** *Tesis de Maestría, Caracterización Estructural y Morfológicas de Películas delgadas de TiO2 depositadas por R.F- Sputerring sobre Acero Inoxidable 304.* Altamiras – Tamaulipas : Instituto Politécnico Nacional, 2008.
27. **Hernandez, V. L.** *Tesis de Maestría, Desarrollo de un Recubrimiento Resistente a la Corrosión-Erosión para la Líena de Vapor de la Torre Atmosferica 10001 en la Planta Comvinada Maya.* Altamiras –Tamaulipas : Instituto Politécnico Nacional, 2009.

28. **Muñoz, A. R.** *Tesis de Maestría, Análisis Estructural, Superficial y Tribológico de Recubrimientos de Nitruro de Cromo (CrN) Sintetizado por Mágnatron Sputtering Reactivo DC.* s.l. : Universidad Nacional de Colombia , 2011.
29. **Suarez, O. J.** *Tesis de Maestría, Obtención y Caracterización Electroquímica y Estructural de Recubrimientos de Cromo Decorativo a Partir de Soluciones de Cromo Trivalente.* s.l. : Universidad Nacional de Colombia, 2010.
30. **Hwang, G. y Han, W.** *Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode.* s.l. : Talanta 77 , 2009.
31. **Kumari, L. y Lin, S.J.** *Effects of deposition temperature and thickness on the structural properties of thermal evaporated bismuth thin films.* s.l. : Applied Surface Science 253, 2007.
32. **Serrano, N. y Alberich, A.** *Signal Splitting in the Stripping Analysis of Heavy Metals Using Bismuth Film Electrodes: influence of Concentration Range and Deposition Parameters.* s.l. : Electrochimica Acta 53 , 2008.
33. **Saturno, J. y Valera, Danny.** *Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes.* s.l. : Sensor and Actuators B 159, 2011.
34. **Hocevar, S. B. y Daniele, S.** *Reactivity at the film/solution interface of ex situ prepared bismuth film electrodes: A scanning electrochemical microscopy (SECM) and atomic force microscopy (AFM) investigation.* s.l. : Electrochimica Acta 53 , 2007.
35. **Svancara, I. y Baldrianova, L.** *A role of the plating regime in the deposition of bismuth films onto a carbon paste electrode. Microscopic Study- Full Paper.* s.l. : Electroanalysis 17, 2005. No.2 .
36. **Wang, J. y Lu, J.** *Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes.* s.l. : Analytical Chimica Acta 434 , 2001.
37. **Prior, C. y Lenehan, C. E.** *Utilising gallium for enhanced electrochemical copper analysis at the bismuth film electrode.* s.l. : Analytical Chimica Acta 598, 2007.
38. **Xiong, C. H. y Luo, H. Q.** *A stannum/bismuth /poly (p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode for measurement of Cd(II) using square wave anodic stripping voltammetry.* s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry 651 , 2011.
39. **Wu, Y. y Li, N. Bin g.** *Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly (p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode.* s.l. : Sensor and Actuator B: Chemical 133 , 2008.
40. **Zou, Z. y Jang, A.** *Environmentally friendly disposable sensor with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement.* s.l. : Sensor and Actuator B: chemical 134 , 2008.

41. **Hwang, G.H y Han, W.K.** *Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismut/glassy carbon composite electrode.* s.l. : Talanta, 2009.
42. **Organización Mundial de la Salud -OMS.** *Hojas de información sobre sustancias químicas.*  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3\\_es\\_12.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_12.pdf).
43. **Leng, Y.** *Materials Characterization -Introduction to Mycroscopy and Spectroscopy Methods.*  
Hong Kong : Jhon Wiley & Sons (Asia) Pte Ltda, 2008.

# **ANEXOS**

**Anexo 1. Hoja de análisis del blanco de bismuto**

**PLASMATERIALS**  
**Certificate of Analysis**

<b>Customer Name:</b> UNAM	<b>Material:</b> Bismuth
<b>Purchase Order No.:</b> CD100143	<b>Composition:</b> Bi
<b>Lot Number:</b> PLA4854973	<b>Size:</b> 1" Dia By 0.125" Thick
<b>Product Description:</b> Sputtering Target	<b>Purity:</b> 99.999%

**Spectrographic Analysis  
PPM**

Al 1	Ca 1	Mg <1

Note: Typical Analysis of Starting Material Only

Date of Certification: 07/06/2010

By: \_\_\_\_\_

2268 Research Drive, Livermore, CA 94550